

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 370 332
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89120848.0

(22) Anmeldetag: 10.11.89

(51) Int. Cl.⁵: C07D 231/12, C07D 231/54,
C07D 231/56, C07D 231/16,
C07D 271/07, C07D 249/12,
C07D 471/04, C07D 405/12,
C07D 407/12, C07C 255/66,
A01N 43/56

(30) Priorität: 23.11.88 DE 3839480

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.90 Patentblatt 90/22

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.
Nelly-Sachs-Strasse 23
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Jensen-Korte, Uta, Dr.
Gelbelstrasse 9
D-4000 Düsseldorf 1(DE)
Erfinder: Kunisch, Franz, Dr.
Zum Hahnenberg 20
D-5068 Odenthal-Glöbusch(DE)
Erfinder: Marhold, Albrecht, Dr.

Carl-Duisberg-Strasse 329
D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Ooms, Pieter, Dr.

Doerperhofstrasse 16

D-4150 Krefeld 1(DE)

Erfinder: Schallner, Otto, Dr.

Noldeweg 22

D-4019 Monheim(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.

Grünstrasse 9a

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.

Im Waldwinkel 110

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Erfinder: Krauskopf, Birgit, Dr.

Kicke 19

D-5060 Bergisch-Gladbach 1(DE)

Erfinder: Strang, Harry, Dr.

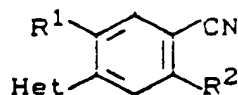
Helderweg 53

D-4000 Düsseldorf 31(DE)

(54) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

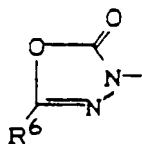
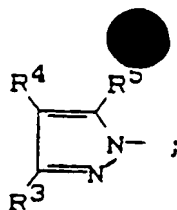
EP 0 370 332 A1

(57) Die Erfindung betrifft neue N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I),

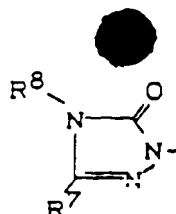


(I)

in welcher
Het für einen Heterocyclus der Formel



oder



steht,

R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und

R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,

und die übrigen Reste die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren

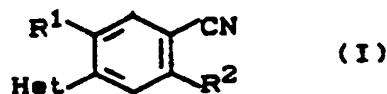
Die Erfindung betrifft neue N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, mehrere Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

Es ist bekannt, daß bestimmte N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, wie beispielsweise die Verbindung 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-4-nitropyrazol herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. EP 200 872).

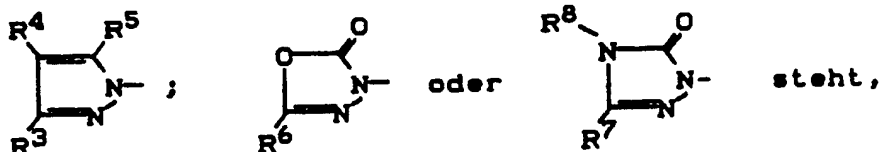
Die herbizide Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen gegenüber Problemunkräutern ist jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Über eine pflanzenwachstumsregulierende Wirkung der vorbekannten Verbindungen ist bisher nichts bekannt

Es wurden neue N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I),



in welcher
Het für einen Heterocyclus der Formel



R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und

R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,

wobei

R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder

R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

R⁷ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

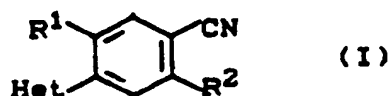
R⁸ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl steht oder

R⁷ und R⁸ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

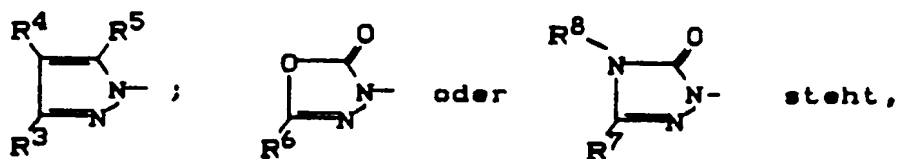
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel



in welcher
Het für einen Heterocyclus der Formel



R^1 für Wasserstoff oder Halogen steht und
 R^2 für Halogen oder für einen Rest $-X-R^9$ steht,

wobei

R^3 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

R^4 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder

R^3 und R^4 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

R^5 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^6 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

R^7 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

R^8 für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl steht oder

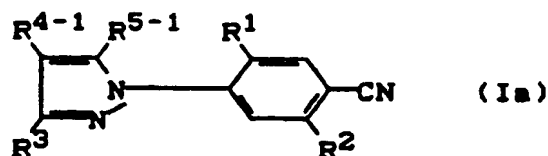
R^7 und R^8 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

R^9 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

nach einem der im Folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(a) Man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ia),



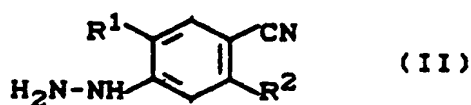
in welcher

R^{4-1} für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder gemeinsam mit R^3 für einen zweifach verknüpften Alkandiylrest steht,

R^{5-1} für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

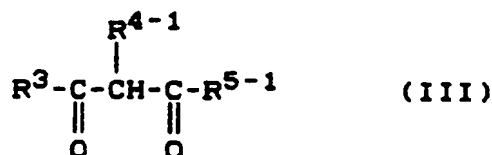
R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit 1,3-Diketonen der Formel (III),



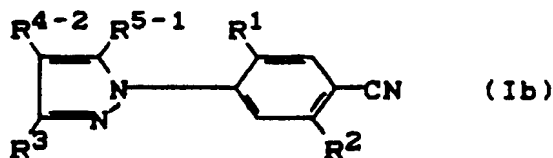
in welcher

R^3 , R^{4-1} und R^{5-1} die oben angegebene Bedeutung haben,

oder mit Derivaten dieser Diketone, wie beispielsweise Enolethern, Enolestern, Ketalen, Enolether-Ketalen,

Enaminen oder β -Halogenketonen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;
 (b) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyklen der Formel (Ib),

5

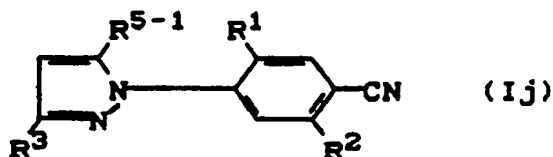


10

in welcher
 R^{4-2} für Halogen steht,
 R^{5-1} für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
 R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyklen der Formel (Ij),

15

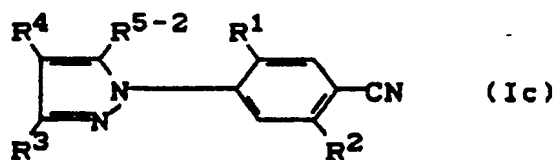
20



25

in welcher
 R^1 , R^2 , R^3 und R^{5-1} die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit einem Halogenierungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt;
 (c) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyklen der Formel (Ic),

30

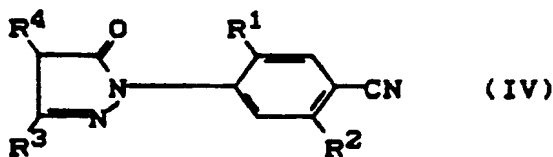


35

in welcher
 R^{5-2} für Halogen steht und
 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man N-Aryl-pyrazolinone der Formel (IV),

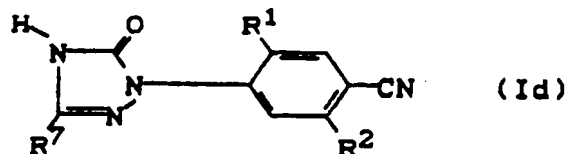
40

45

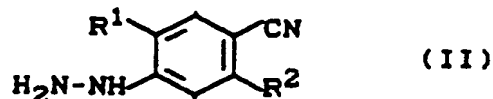


in welcher
 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;
 (d) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyklen der Formel (Id),

55



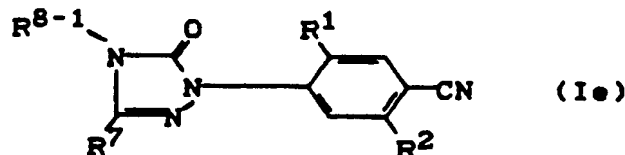
in welcher
 R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



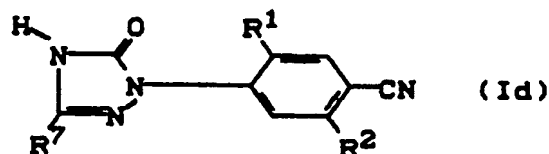
in welcher
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Iminocarbonestern der Formel (V),



in welcher
 R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander jeweils für Alkyl stehen und
 R⁷ die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt;
 (e) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ie),



in welcher
 R⁸⁻¹ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl steht und
 R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id),

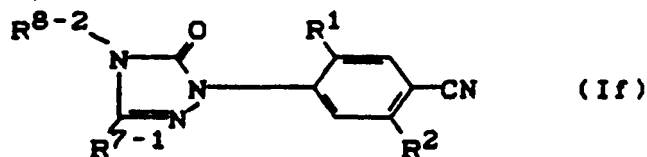


in welcher
 R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Alkylierungsmitteln der Formel (VI),
 R⁸⁻¹-E¹ (VI)

in welcher
 R⁸⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
 E¹ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

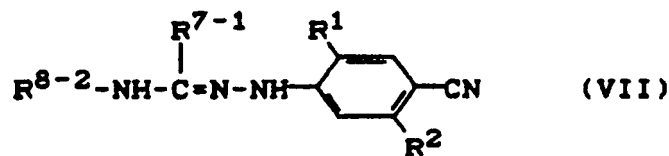
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt;

(f) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (If),



in welcher

R⁷⁻¹ und R⁸⁻² gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiyrest stehen, wenn man Amidrazone der Formel (VII),

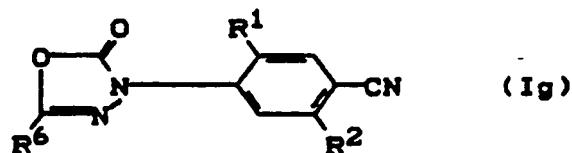


in welcher

R⁷⁻¹ und R⁸⁻² die oben angegebene Bedeutung haben,

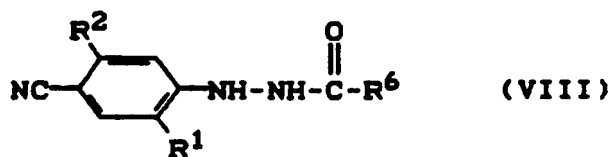
25 mit Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt;

(g) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ig),



in welcher

R¹, R² und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben, wenn man Phenylhydrazide der Formel (VIII),

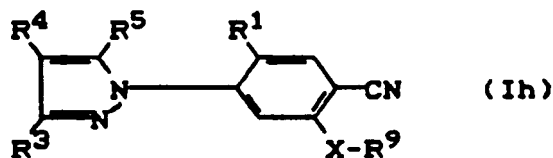


in welcher

R¹, R² und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt;

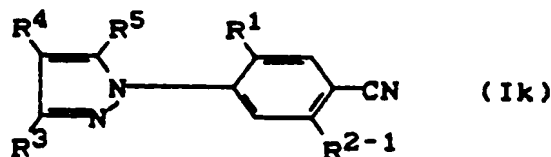
50 (h) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ih),



in welcher

R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^9 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
alternativ auch, wenn man

(α) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik),



in welcher

R^{2-1} für Halogen steht und

R^1 , R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Alkoholen oder Thiolen der Formel (IX),

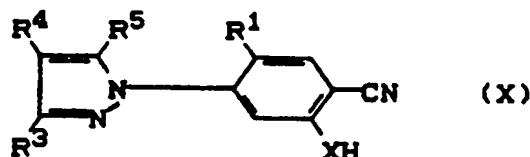
R^9 -XH (IX)

in welcher

R^9 und X die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
hilfsmittels umgesetzt oder wenn man

(β) (Thio)Phenolderivate der Formel (X),



in welcher

R^1 , R^3 , R^4 , R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Alkylierungs- bzw. Acylierungsmitteln der Formel (XI),

R^9 -E² (XI)

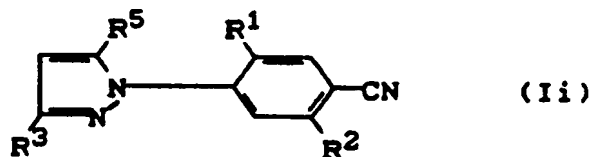
in welcher

R^9 die oben angegebene Bedeutung hat und

E² für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
hilfsmittels umgesetzt;

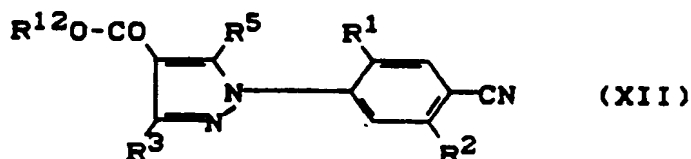
(i) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ii),



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

alternativ auch, wenn man 1-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester der Formel (XII),



in welcher

R¹² für Alkyl steht und

R¹, R², R³ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

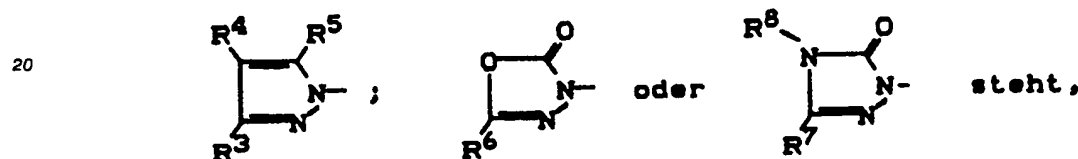
in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels verseift und anschließend thermisch decarboxyliert.

5 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) herbizide und pflanzenwachstumsregulatorische Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) eine deutlich höhere herbizide Wirksamkeit gegenüber wichtigen Problemunkräutern bei einer vergleichbar guten oder besseren Kulturpflanzenselektivität im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, wie beispielsweise die Verbindung 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-4-nitropyrasol, welche chemisch und wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind.

Darüberhinaus zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) unerwarteterweise zusätzlich eine pflanzenwachstumsregulierende Wirkung.

15 Die erfindungsgemäßen N-Aryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen Het für eine Heterocyclen der Formel



25 R¹ für Wasserstoff; Fluor, Chlor oder Brom steht und

R² für Fluor, Chlor oder Brom oder für einen Rest -X-R⁹ steht,

wobei

30 R³ für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht und

R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder

35 R³ und R⁴ gemeinsam für einen zweifachverknüpften Alkandiylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht,

40 R⁶ für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenen-

45 falls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

50 R⁷ für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenen-

55 falls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

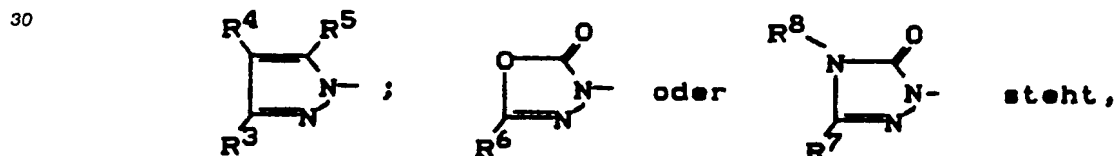
R⁸ für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder

R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen

- 5 R⁹ für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, (Bis-Alkoxy)alkyl, (Bis-Alkylthio)alkyl, Alkylcarbonylalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl oder Alkoxyalkoxyalkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxycarbonylalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁹ außerdem für jeweils gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Oxetanylalkyl, Tetrahydrofuranylalkyl, Tetrahydrofuranylalkyloxycarbonylalkyl oder Tetrahydropyranalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den je weiligen Alkylteilen steht oder R⁹ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiertes Arylalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Alkoxyalkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und
- 25 X für Sauerstoff oder Schwefel steht

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen
Het für einen Heterocyclus der Formel



R¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht und
R² für Fluor, Chlor oder für einen Rest -X-R⁹ steht,
wobei

- 40 R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl steht und

R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl steht oder

- 45 R³ und R⁴ gemeinsam für einen 1,3-Propandiylrest, einen 1,4-Butandiylrest oder einen 1,5-Pentandiylrest stehen,

R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl steht,

- 50 R⁶ für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils einfach, zweifach oder dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder t-Butyl, für Allyl, für n- oder i-Butenyl, für Chlorallyl, für Dichlorallyl, für Propargyl, für Chlorpropargyl, für Methoxymethyl oder für jeweils gegebenenfalls ein-bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

55 R⁷ für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils einfach, zweifach oder dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder t-Butyl, für Allyl, für n- oder i-Butenyl, für Chlorallyl, für Dichlorallyl, für Propargyl, für Chlorpropargyl, für Methoxymethyl oder für jeweils

gegebenenfalls ein-bis fünfmal, gleich oder verschieden durch Fluor, Methyl und/oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht und

R⁸ für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils einfach, zweifach oder dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder t-Butyl, für Allyl, für n- oder i-

5 Butenyl, für Chlorallyl, für Dichlorallyl, für Propargyl oder für Chlorpropargyl steht oder R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen 1,3-Propandiylrest, einen 1,4-Butandiylrest oder einen 1,5-Pentandiylrest stehen,

R⁹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Allyl, Propargyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl steht, außerdem

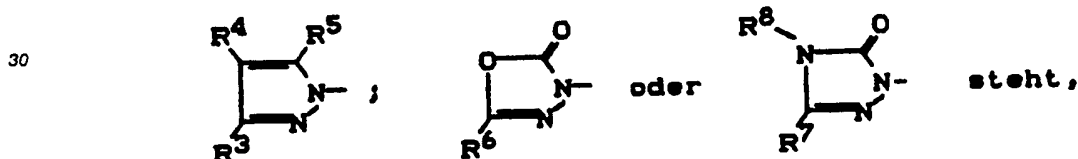
10 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkinyl oder Halogenalkenyl mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und jeweils 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom steht, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, Alkylcarbonylalkyl, Alkoxy-

15 carbonylalkyl oder Alkoxyalkoxycarbonylalkyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen steht, außerdem für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Fluor oder Chlor substituiertes Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropyloxycarbonylmethyl, Cyclopentyloxycarbonylmethyl, Cyclohexyloxycarbonylmethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Oxetanyl-

20 nylmethyl, Tetrahydropyranylmethyl oder Tetrahydropyranylethyl steht oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenylethyl steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-

25 Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen
Het für einen Heterocyclus der Formel



35 R¹ für Wasserstoff oder Fluor steht und

R² für Fluor oder für einen Rest -X-R³ steht, wobei

R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht und

40 R⁴ für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl steht oder

R³ und R⁴ gemeinsam für einen 1,3-Propandiylrest oder für einen 1,4-Butandiylrest stehen,

R⁵ für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, t-Butyl oder Trifluormethyl steht,

R⁶ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Trifluormethyl, für Fluor-1,1-dimethylethyl oder für gegebenenfalls ein-bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Methyl substituier-

45 tes Cyclopropyl steht,

R⁷ für Methyl steht und

R⁸ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Allyl, Propargyl, Fluormethyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht oder R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen 1,3-Propandiylrest oder für einen 1,4-Butandiylrest stehen,

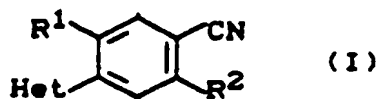
50 R⁹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Allyl, Propargyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl steht, außerdem für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom steht, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl oder Alkoxy-

55 carbonylalkyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen steht, außerdem für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Fluor oder Chlor substituiertes Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropyloxycarbonylmethyl, Cyclopentyloxycarbonylmethyl, Cyclohexyloxycarbonylmethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Oxetanylme-

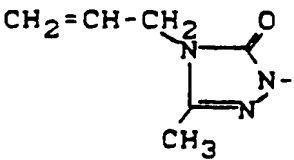
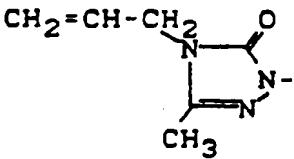
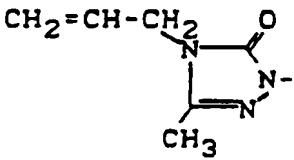
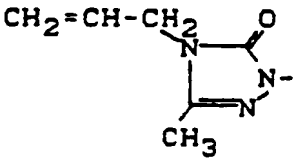
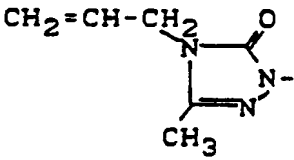
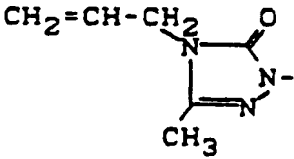
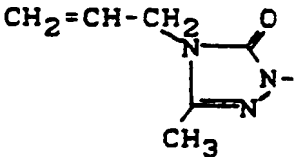
thyl, Oxetanylethyl, Tetrahydrofuranylmethyl, Tetrahydrofuranylmethyloxycarbonylmethyl oder Tetrahydro-
pyranylmethyl steht oder für jeweils gegebenenfalls ein-bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes
Benzyl oder Phenylethyl steht, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen: Fluor, Chlor, Brom,
Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy,
5 Methylthio, Ethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluorme-
thylthio und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden N-
Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) genannt:



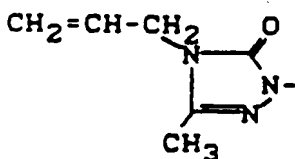
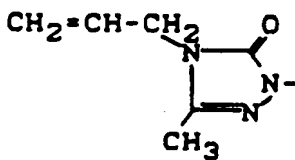
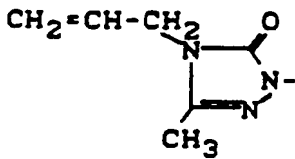
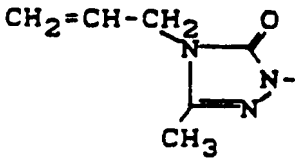
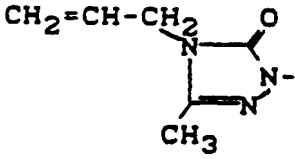
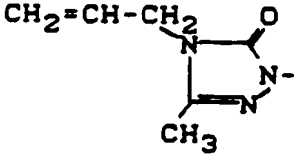
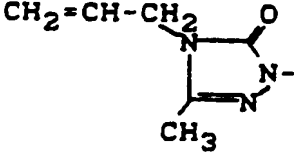
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-C(CH_3)(CH_2-OCH_3)_2$
10		F	$-O-$ (cyclohexyl)
15		F	$-O-$ (cyclopentyl)
20		F	$-O-CH_2-$ (phenyl)
25		F	$-O-CH_2-CN$
30		F	$-O-CH_2-COOC_2H_5$
35		F	$-O-CH_2-C(=O)-O-$ (cyclopentyl)
40		F	
45			
50			
55			

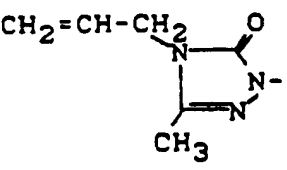
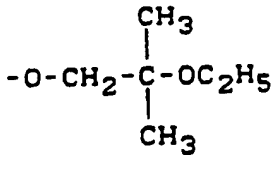
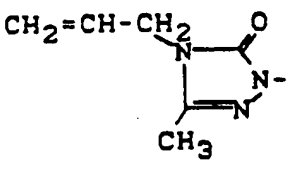
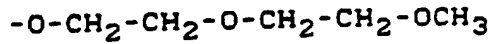
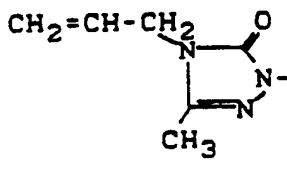
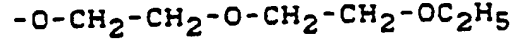
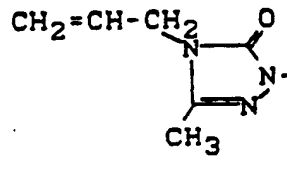
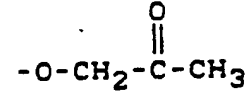
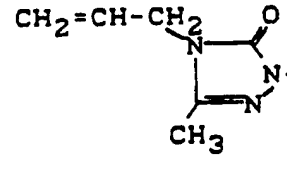
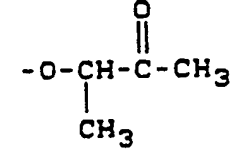
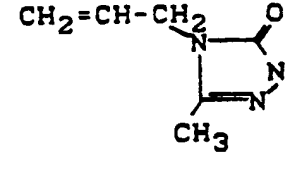

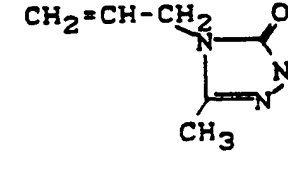

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
10		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$
15		F	$-O-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
20		F	$-O-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
25		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$
30		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
35		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-C \begin{cases} CH_2-OCH_3 \\ CH_2-OCH_3 \end{cases}$ CH ₃
10		F	$-S-$
15		F	$-S-$
20		F	$-S-CH_2-$
25		F	$-S-CH_2-CN$
30		F	$-S-CH_2-COOC_2H_5$
35		F	$-S-CH_2-C(=O)-O-$
40		F	
45		F	
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
10		F	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$
15		F	$-S-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
20		F	$-S-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
25		F	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$
30		F	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
35		F	$-S-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$
40		F	
45		F	
50			
55			

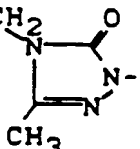
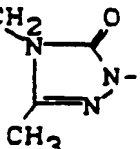
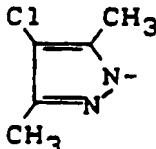
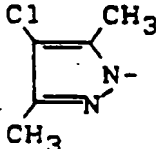
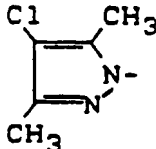
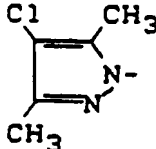
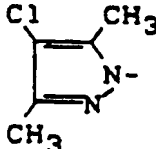
	Het	R ¹	R ²
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}- \\ \\ \text{CH}_3$	F	-OCH ₃
10	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}- \\ \\ \text{CH}_3$	F	-OC ₂ H ₅
15	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}- \\ \\ \text{CH}_3$	F	-O-CH(CH ₃) ₂
20	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}- \\ \\ \text{CH}_3$	F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
25	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}- \\ \\ \text{CH}_3$	F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}- \\ \\ \text{CH}_3$	F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
35	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}- \\ \\ \text{CH}_3$	F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
40	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}- \\ \\ \text{CH}_3$	F	
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -C≡CH
10		F	-O-CH(CH ₃)-C≡CH
15		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
20		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F	-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		F	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
35		F	-O-CH ₂ -C ₄ H ₇ O

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	

	Het	R ¹	R ²
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
15	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
30	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$
35	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$
40	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	
45	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{N} \end{array}$	F	
50			
55			

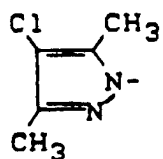
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{C}}=CH_2$
10		F	$-S-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
15		F	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-CH_2-OC_2H_5$
20		F	$-S-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-OCH_3$
25		F	$-S-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-OCH_3$
30		F	$-S-CH_2-$
35		F	$-S-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\overset{ }{C}}}-OC_2H_5$
40		F	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$

	Het	R ¹	R ²
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 	F	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
10	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 	F	$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
15			
20		F	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_2$
25		F	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$
30		F	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_9$
35		F	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
40		F	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CN}$
45			
50			
55			

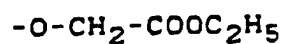
Het

R¹R²

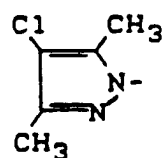
5



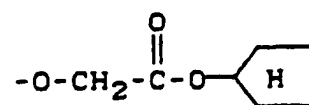
F



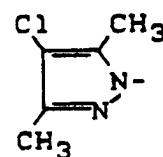
10



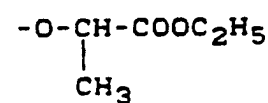
F



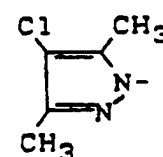
15



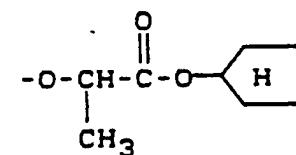
F



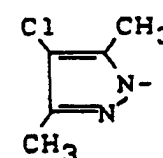
20



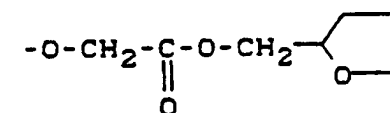
F



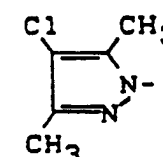
25



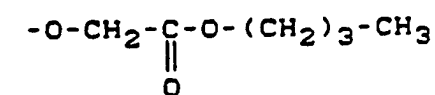
F



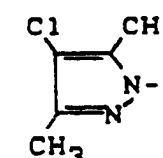
30



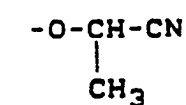
F



35



F



40

45

50

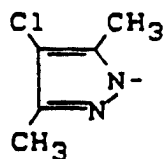
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F	-O-CH ₂ -CH<OCH ₃ OCH ₃
15		F	-S-CH ₂ -C<CH ₂ -OCH ₃ CH ₃ CH ₂ -OCH ₃
20		F	-S-
25		F	-S-
30		F	-S-CH ₂ -
35		F	-S-CH ₂ -CN
40			
45			
50			
55			

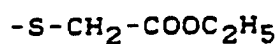
Het

R¹R²

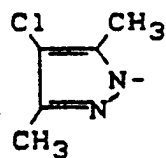
5



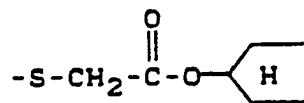
F



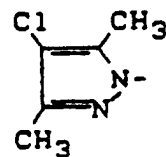
10



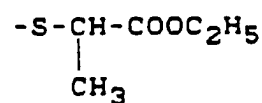
F



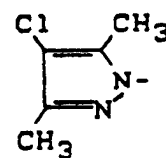
15



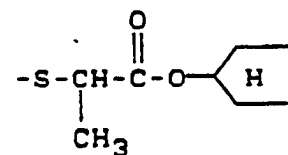
F



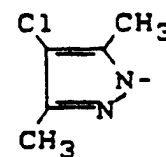
20



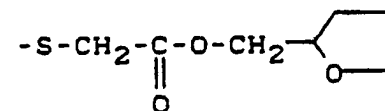
F



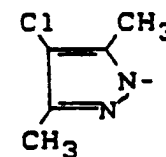
25



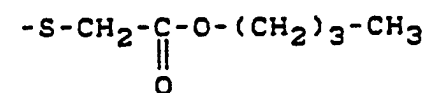
F



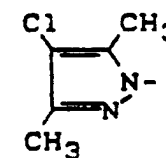
30



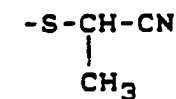
F



35



F



40

45

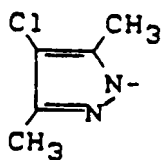
50

55

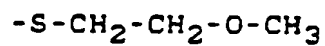
Het

R¹R²

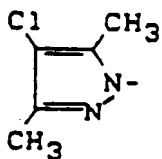
5



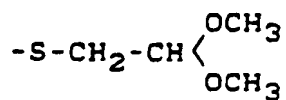
F



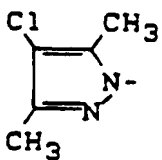
10



F



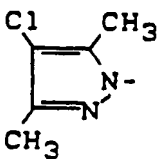
15



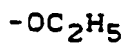
F



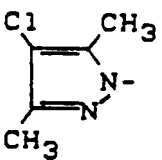
20



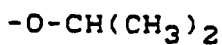
F



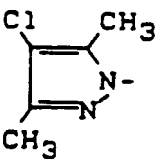
25



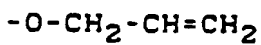
F



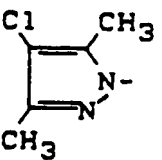
30



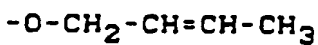
F



35



F

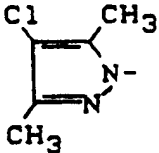
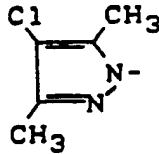
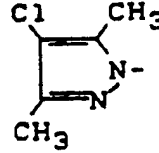
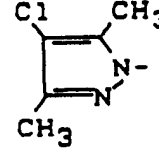
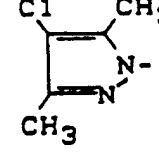
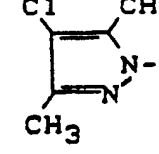
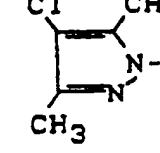


40

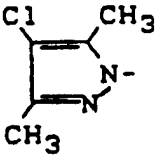
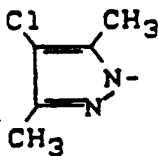
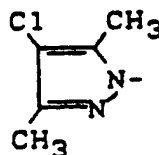
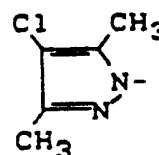
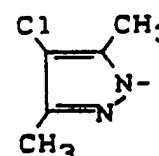
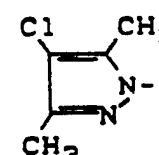
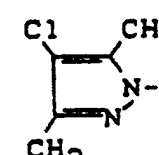
45

50

55

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-CH=CH-Cl$
10		F	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2$
15		F	$-O-CH_2-C\equiv CH$
20		F	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C\equiv CH$
25		F	$-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$
30		F	$-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
35		F	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OC_2H_5$
40			
45			
50			
55			

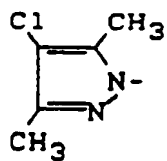
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-OCH_3$
10		F	$-O-CH_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
15		F	$-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{\overset{\substack{ \\ CH_3}}{C}}-OC_2H_5$
20		F	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$
25		F	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
30		F	$-O-CH_2-\overset{\substack{O \\ }}{C}-CH_3$
35		F	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-\overset{\substack{O \\ }}{C}-CH_3$

	Het	R ¹	R ²
5		F	-SCH ₃
10		F	-SC ₂ H ₅
15		F	-S-CH(CH ₃) ₂
20		F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
25		F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		F	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
40			
45			
50			
55			

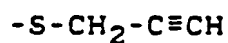
Het

R¹R²

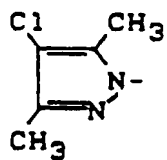
5



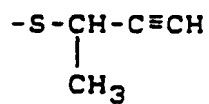
F



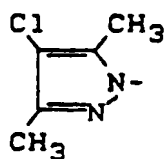
10



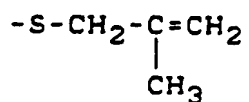
F



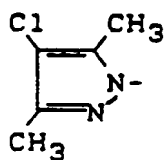
15



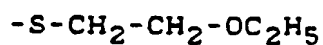
F



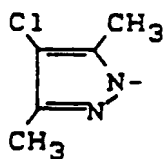
20



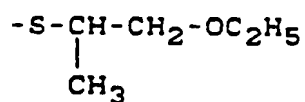
F



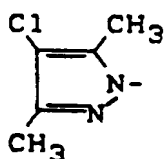
25



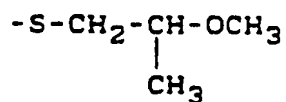
F



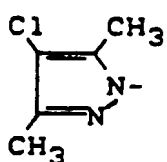
30



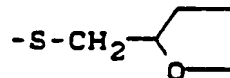
F



35



F

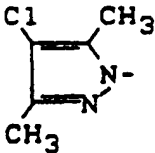
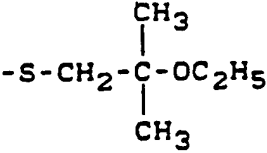
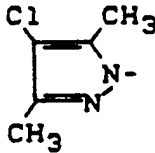
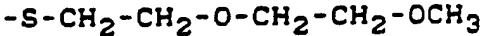
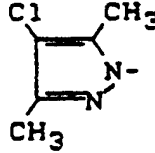
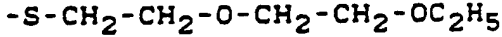
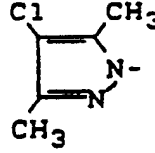
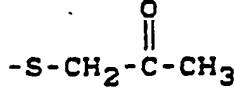
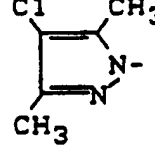
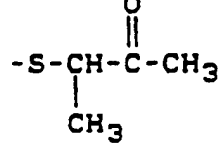
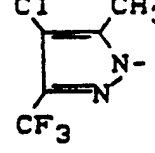
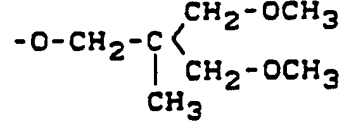
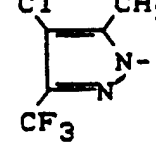
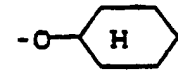


40

45

50

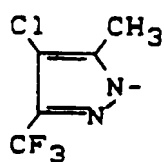
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40			
45			
50			
55			

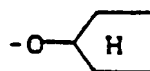
Het

R¹R²

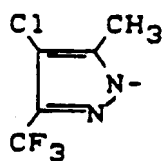
5



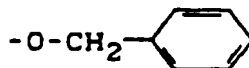
F



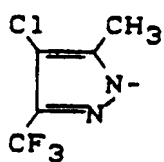
10



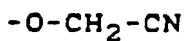
F



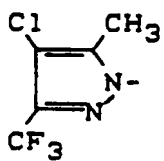
15



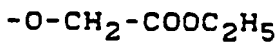
F



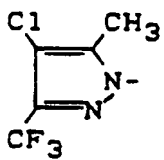
20



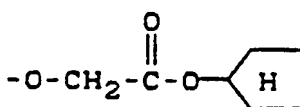
F



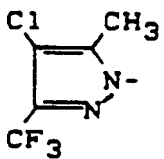
25



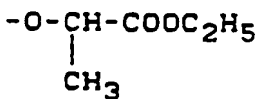
F



30

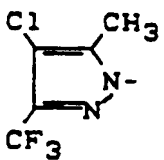


F

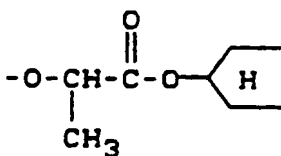


35

40



F



45

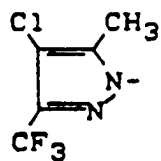
50

55

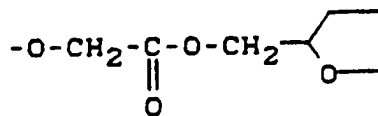
Het

R¹R²

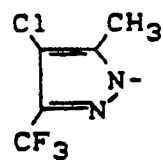
5



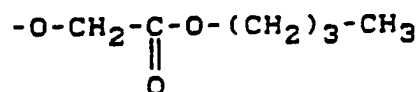
F



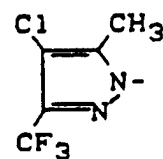
10



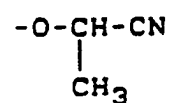
F



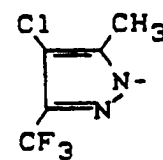
15



F



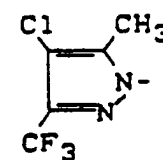
20



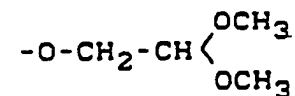
F



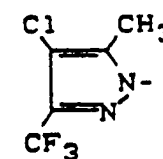
25



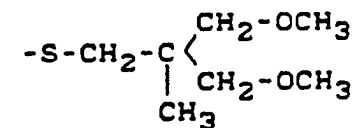
F



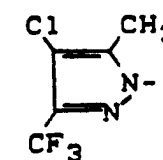
30



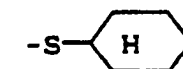
F



35



F



40

45

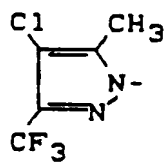
50

55

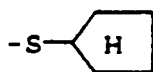
Het

R¹R²

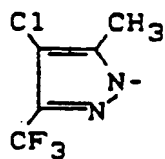
5



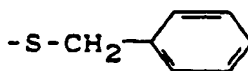
F



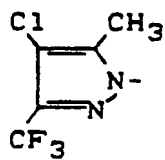
10



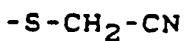
F



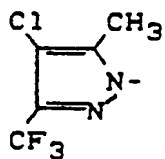
15



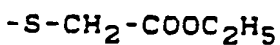
F



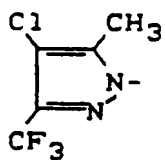
20



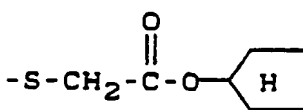
F



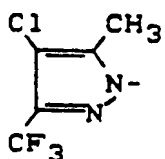
25



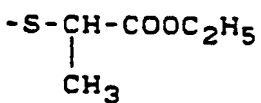
F



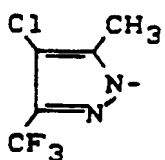
30



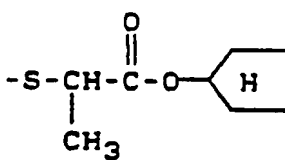
F



35



F

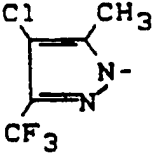
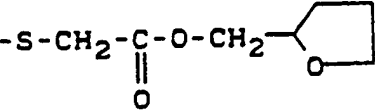
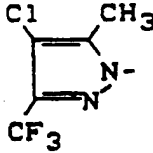
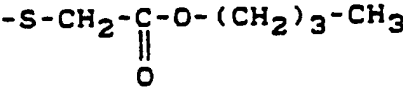
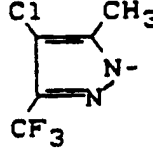
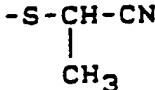
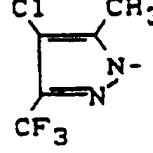

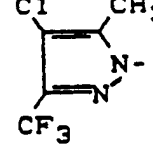
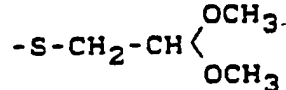
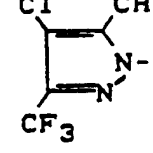

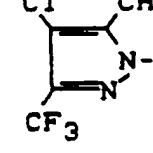



40

45

50

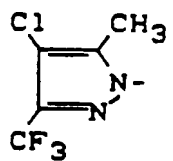
55

Het	R ¹	R ²
<div>5</div> 	F	
<div>10</div> 	F	
<div>15</div> 	F	
<div>20</div> 	F	
<div>25</div> 	F	
<div>30</div> 	F	
<div>35</div> 	F	

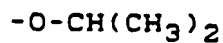
Het

R¹R²

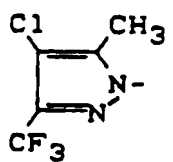
5



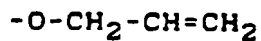
F



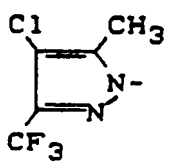
10



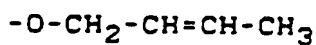
F



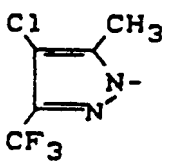
15



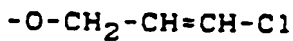
F



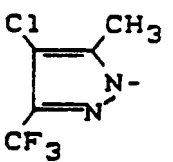
20



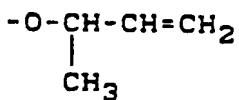
F



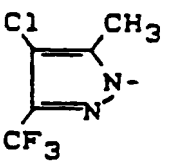
25



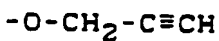
F



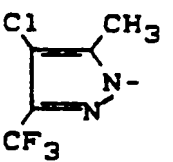
30



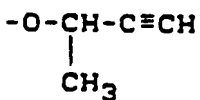
F



35



F



40

45

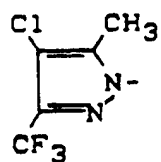
50

55

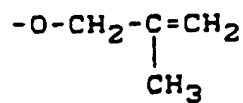
Het

R¹R²

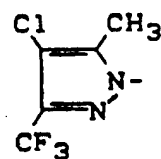
5



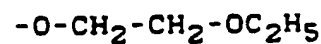
F



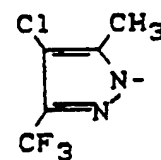
10



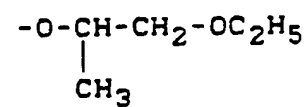
F



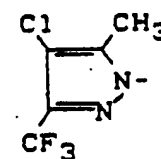
15



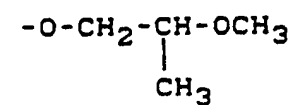
F



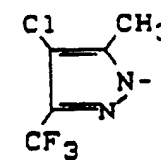
20



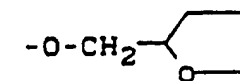
F



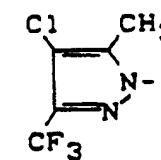
25



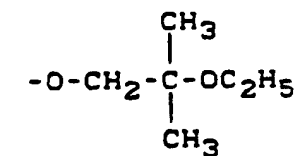
F



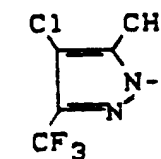
30



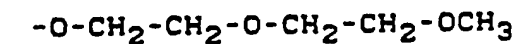
F



35



F



40

45

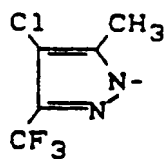
50

55

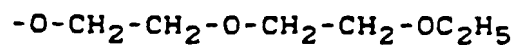
Het

R¹R²

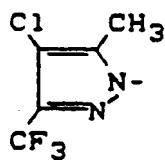
5



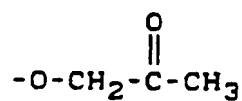
F



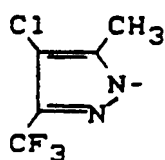
10



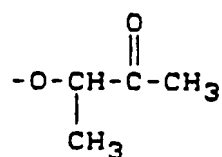
F



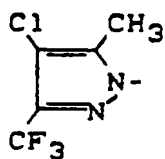
15



F



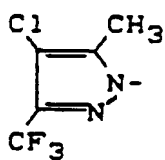
20



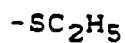
F



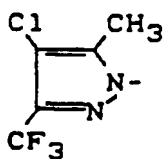
25



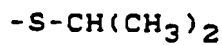
F



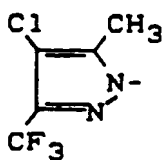
30



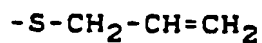
F



35



F



40

45

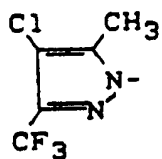
50

55

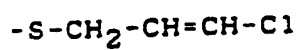
Het

R¹R²

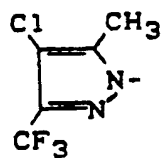
5



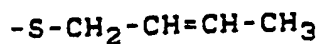
F



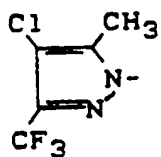
10



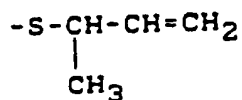
F



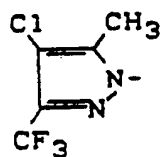
15



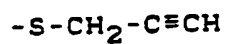
F



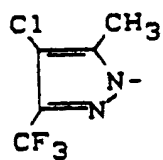
20



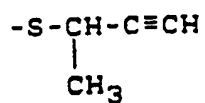
F



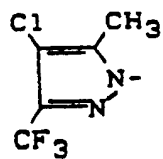
25



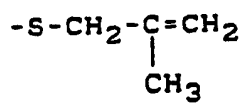
F



30

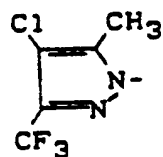


F



35

40



F



45

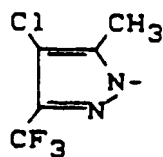
50

55

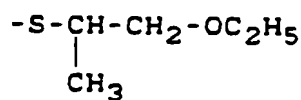
Het

R¹R²

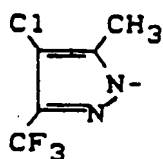
5



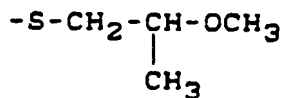
F



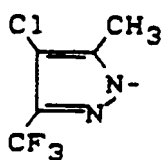
10



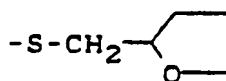
F



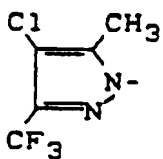
15



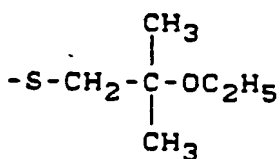
F



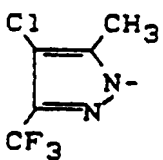
20



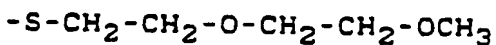
F



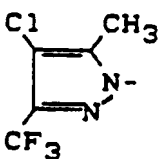
25



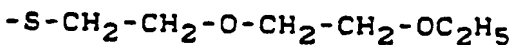
F



30

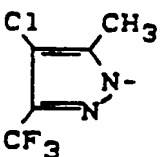


F

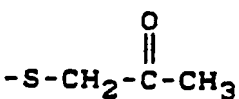


35

40



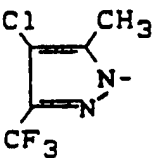
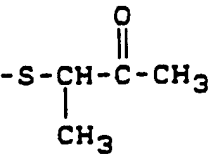
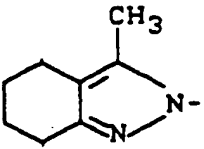
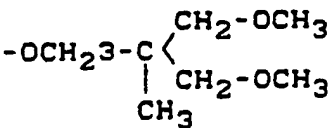
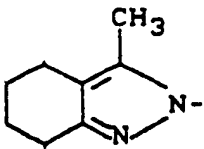
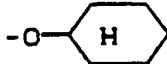
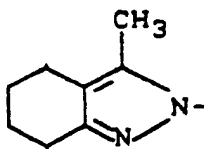
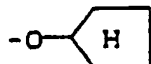
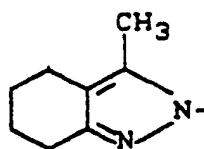
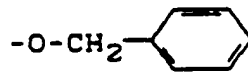
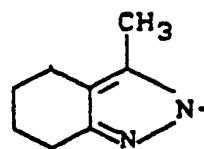

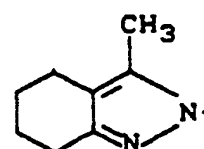
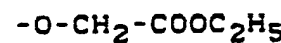
F



45

50

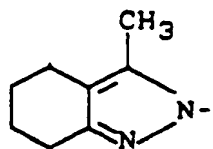
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15			
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45			
50			
55			

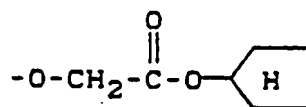
Het

R¹R²

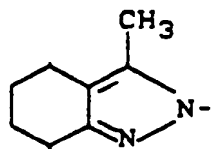
5



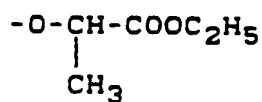
F



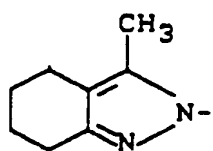
10



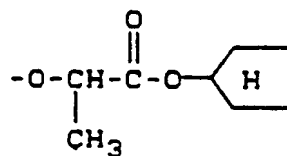
F



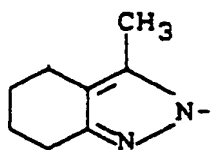
15



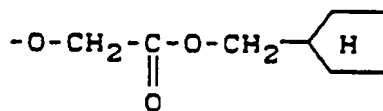
F



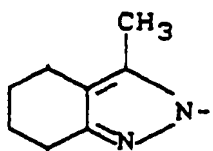
20



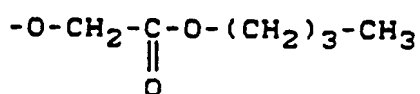
F



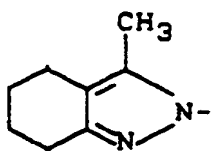
30



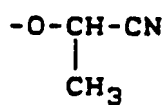
F



35



F



40

45

50

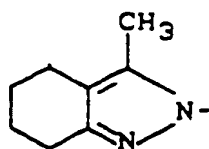
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F	-O-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
15		F	-S-CH ₂ -C< CH ₂ -OCH ₃ CH ₂ -OCH ₃ CH ₃
20		F	-S-CH ₂ -C< CH ₂ -OCH ₃ CH ₂ -OCH ₃ CH ₃
25		F	-S-
30		F	-S-
35		F	-S-CH ₂ -
40		F	-S-CH ₂ -
45		F	-S-CH ₂ -CN

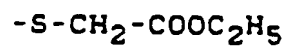
Het

R¹R²

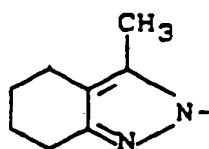
5



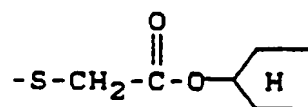
F



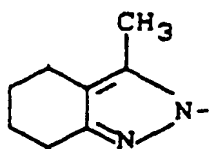
10



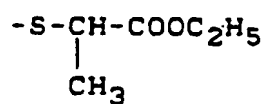
F



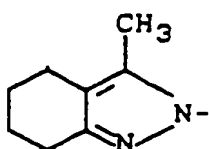
15



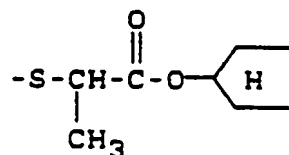
F



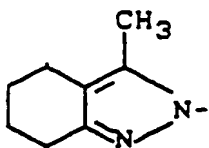
20



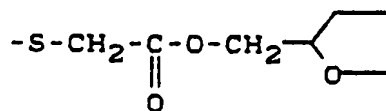
F



25

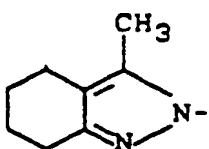


F

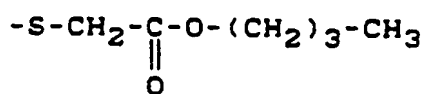


30

35



F

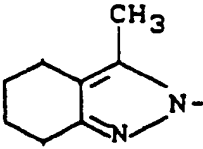
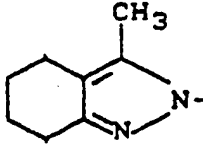
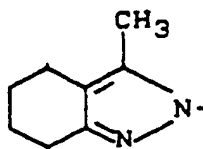
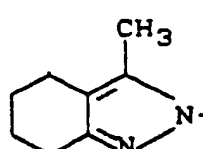
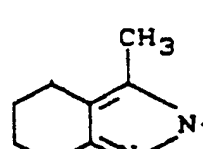
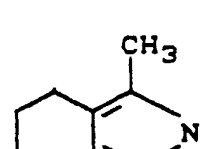
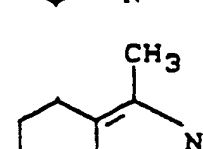


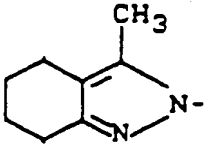
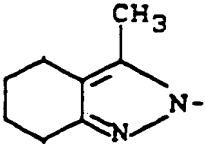
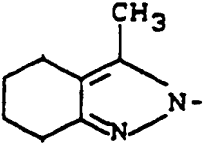
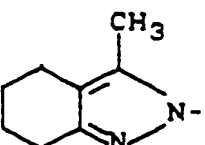
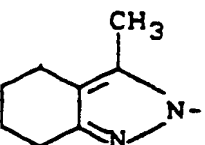
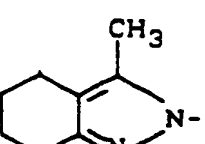
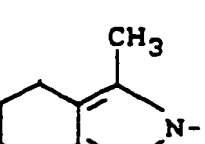
40

45

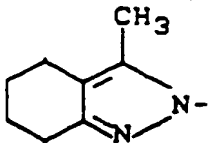
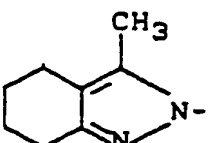
50

55

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CN}$
10			
15		F	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
20		F	$-S-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$
25		F	$-\text{OCH}_3$
30		F	$-\text{OC}_2\text{H}_5$
35		F	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
40		F	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
15		F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
20		F	-O-CH ₂ -C≡CH
25		F	-O-CH(CH ₃)-C≡CH
30		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃)≡CH ₂
35		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅

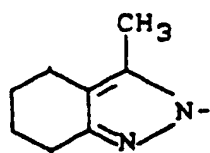
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
10			
15		F	$-O-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$
20		F	$-O-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
25		F	$-O-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$
30			
35		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$
40		F	$-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
45		F	$-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
10			
15			-SCH ₃
20			-SC ₂ H ₅
25			-S-CH(CH ₃) ₂
30			-S-CH ₂ -CH=CH ₂
35			-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
40		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
45			
50			
55			

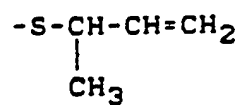
Het

R¹R²

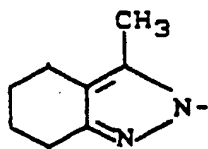
5



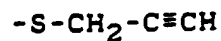
F



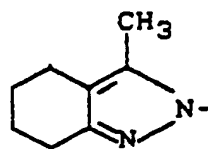
10



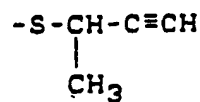
F



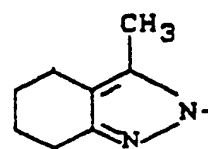
15



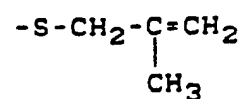
F



20

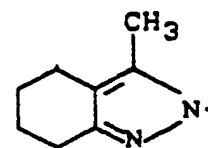


F

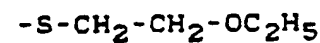


25

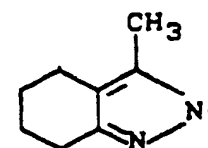
30



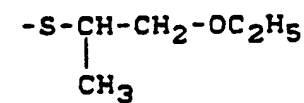
F



35



F



40

45

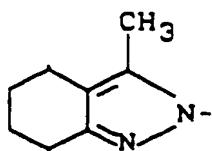
50

55

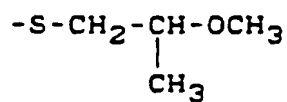
Het

R¹R²

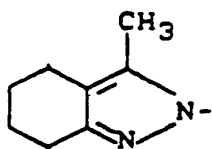
5



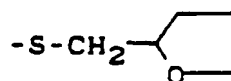
F



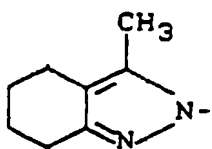
10



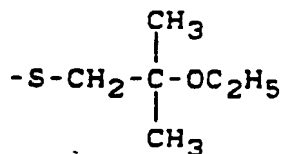
F



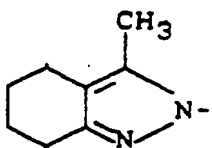
15



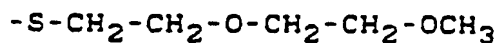
F



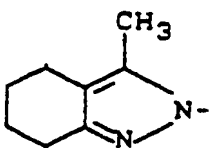
20



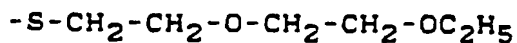
F



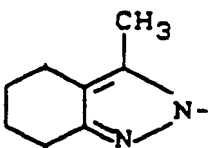
25



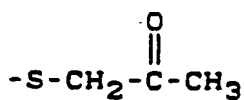
F



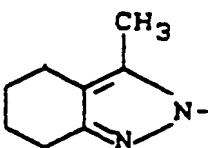
30



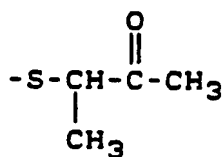
F



40



F



45

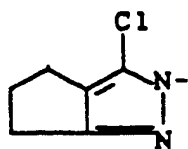
50

55

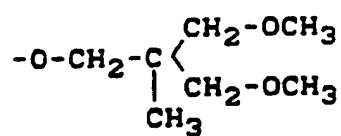
Het

R¹R²

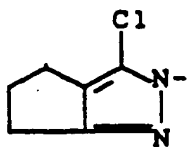
5



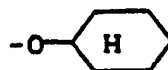
F



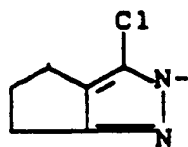
10



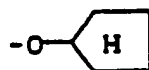
F



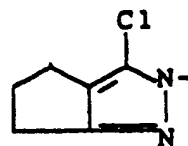
15



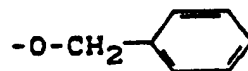
F



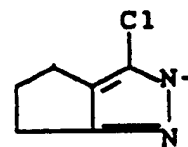
20



F



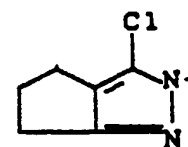
25



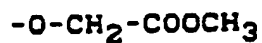
F



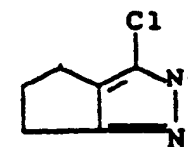
30



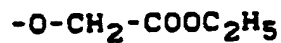
F



35



F

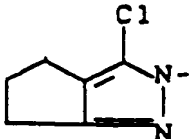
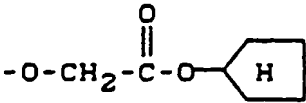
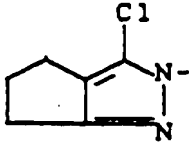
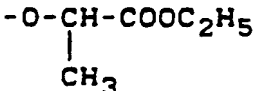
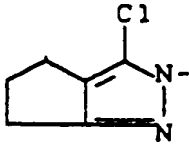
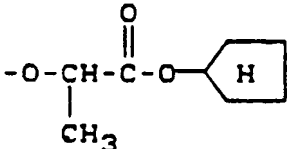
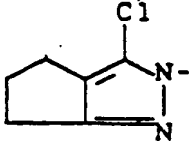
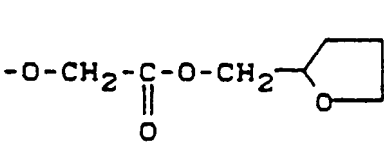
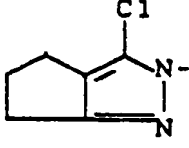
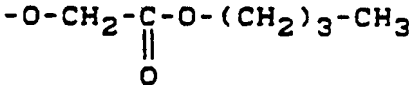
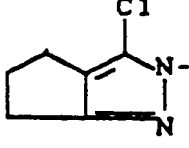
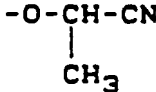


40

45

50

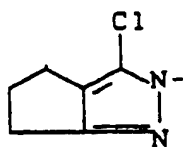
55

Het	R ¹	R ²
<div>5</div> 	F	
<div>10</div> 	F	
<div>15</div> 	F	
<div>20</div> 	F	
<div>25</div> 	F	
<div>30</div> 	F	

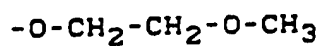
Het

R¹R²

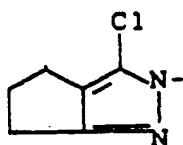
5



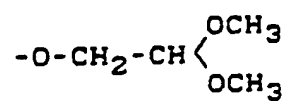
F



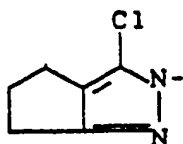
10



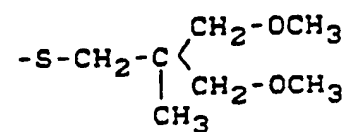
F



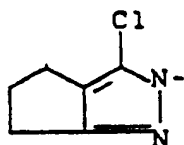
15



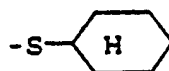
F



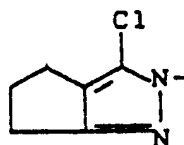
20



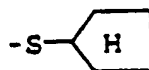
F



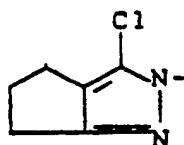
25



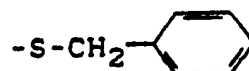
F



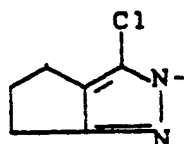
30



F



35



F



40

45

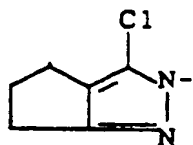
50

55

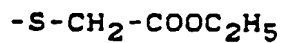
Het

R¹R²

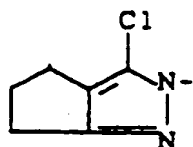
5



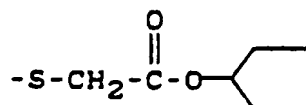
F



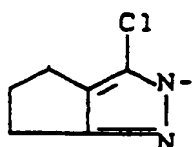
10



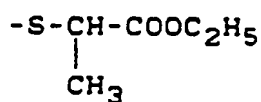
F



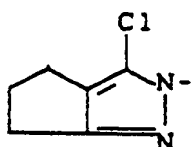
15



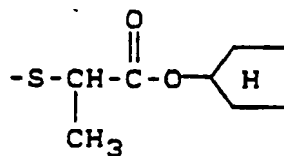
F



20

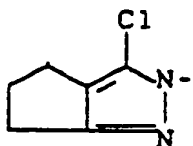


F

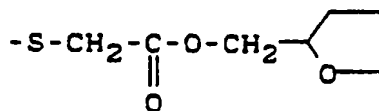


25

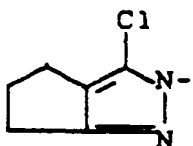
30



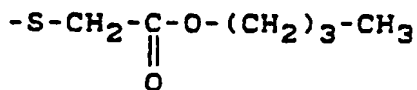
F



35



F

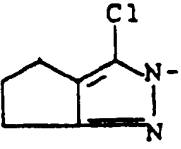
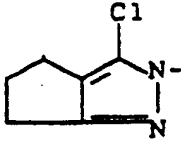
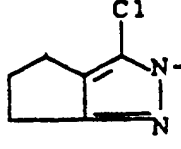
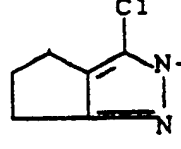
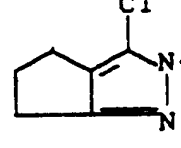
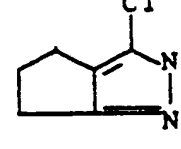
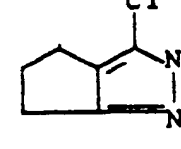


40

45

50

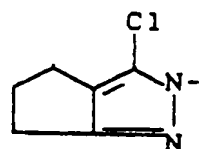
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$
10			
15		F	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
20		F	$-S-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$
25		F	$-\text{OCH}_3$
30		F	$-\text{OC}_2\text{H}_5$
35		F	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
40			
45		F	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

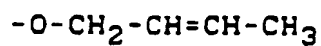
Het

R¹R²

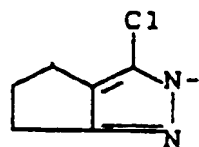
5



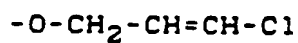
F



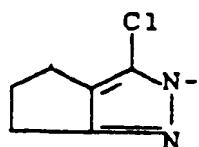
10



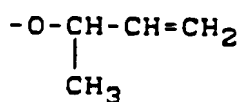
F



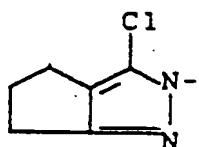
15



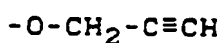
F



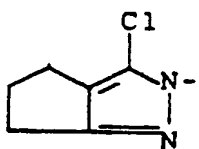
20



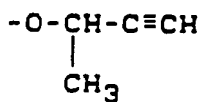
F



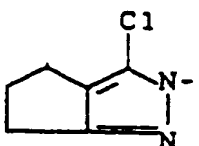
25



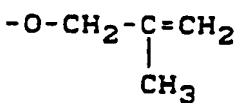
F



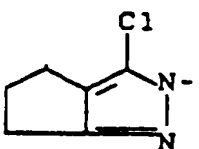
30



F



35



F



45

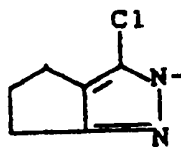
50

55

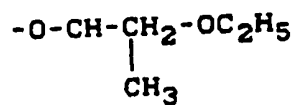
Het

R¹R²

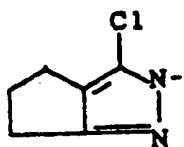
5



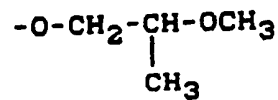
F



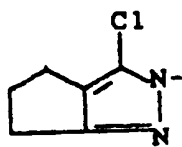
10



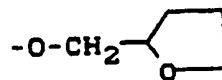
F



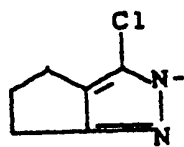
15



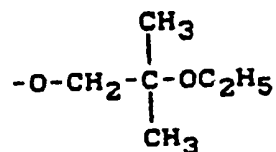
F



20

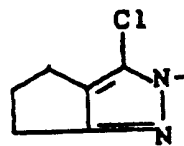


F

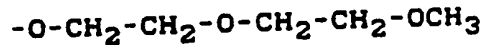


25

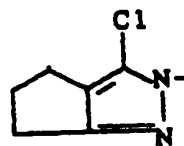
30



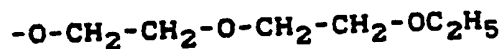
F



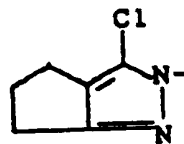
35



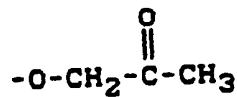
F



40



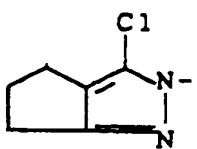
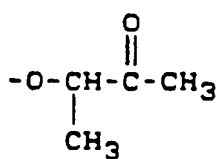
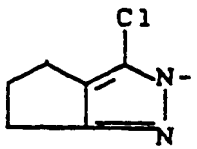
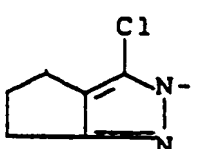
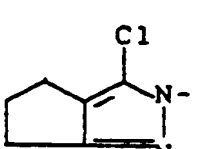
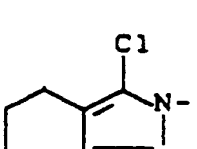
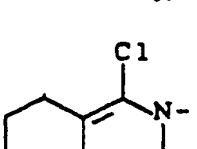
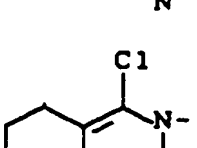
F



45

50

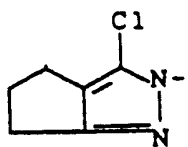
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10			
15		F	-SCH ₃
20		F	-SC ₂ H ₅
25		F	-S-CH(CH ₃) ₂
30		F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
35		F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
40			
45		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃

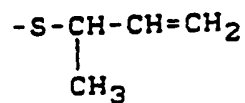
Het

R¹R²

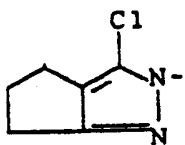
5



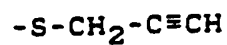
F



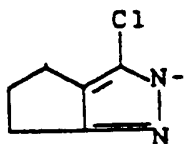
10



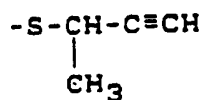
F



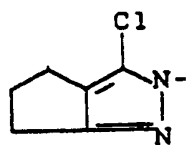
15



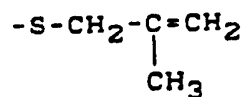
F



20

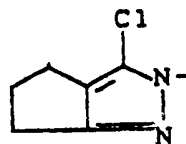


F



25

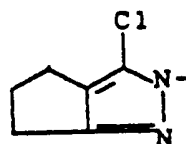
30



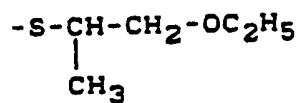
F



35



F



40

45

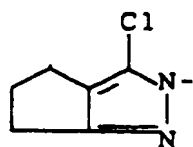
50

55

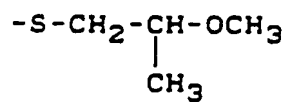
Het

R¹R²

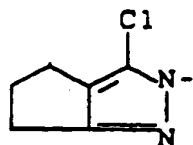
5



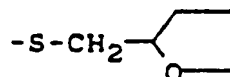
F



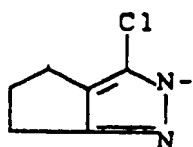
10



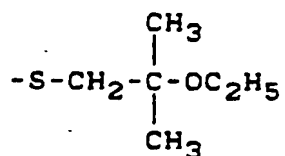
F



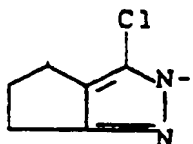
15



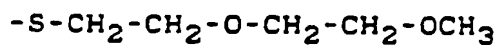
F



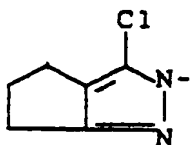
20



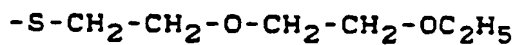
F



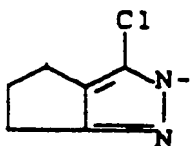
25



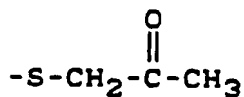
F



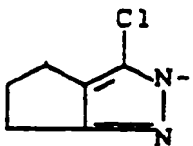
30



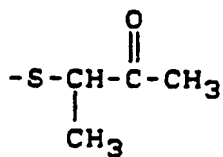
F



40



F



45

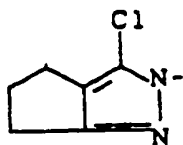
50

55

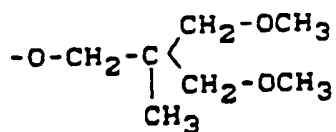
Het

R¹R²

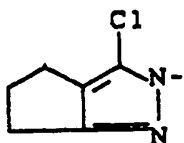
5



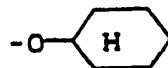
H



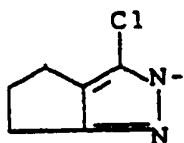
10



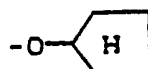
H



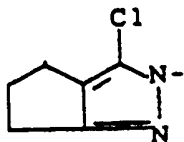
15



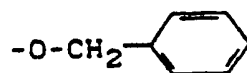
H



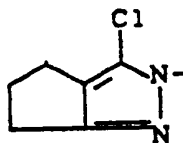
20



H



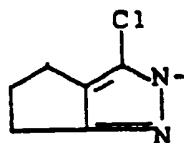
25



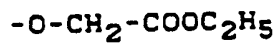
H



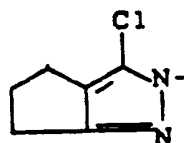
30



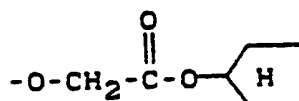
H



35



H



40

45

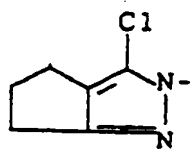
50

55

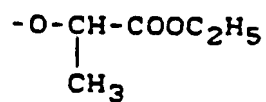
Het

R¹R²

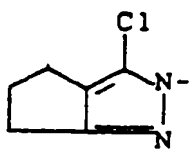
5



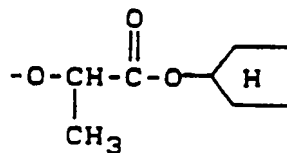
H



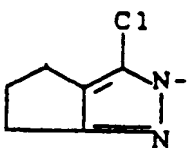
10



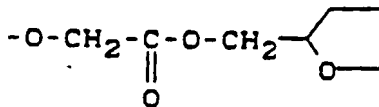
H



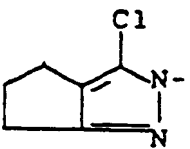
15



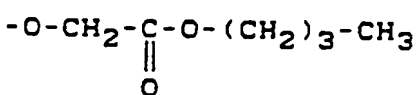
H



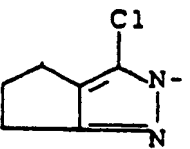
20



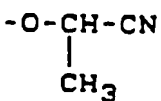
H



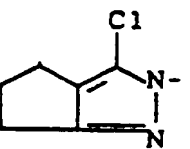
25



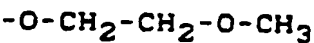
H



35



H



40

45

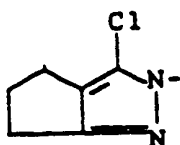
50

55

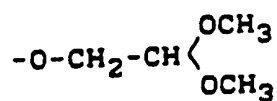
Het

R¹R²

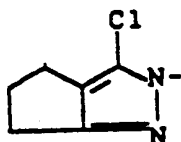
5



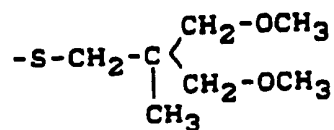
H



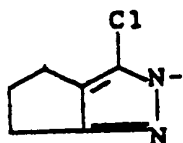
10



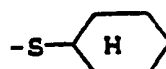
H



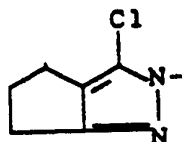
15



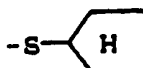
H



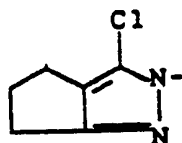
20



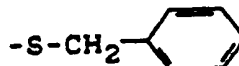
H



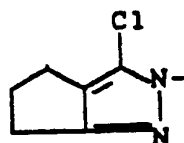
25



H



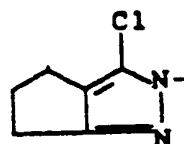
30



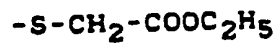
H



35



H

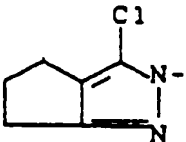

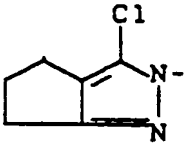
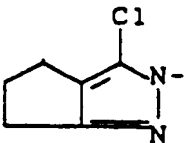

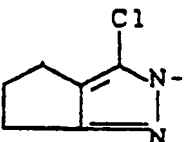

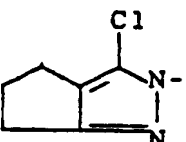
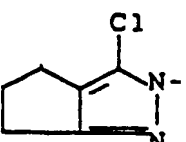


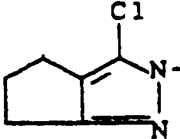
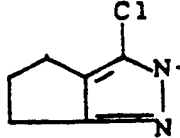
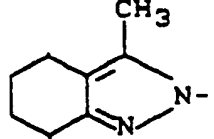
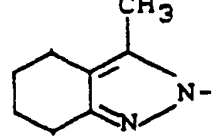
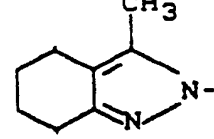
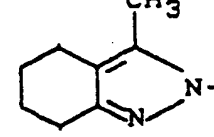
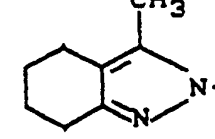
40

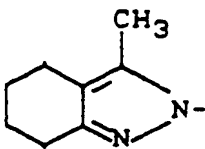
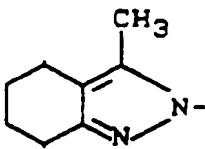
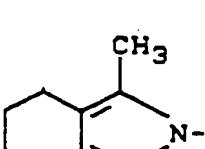
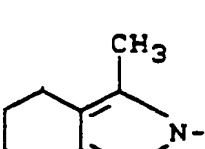
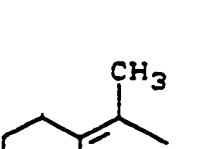
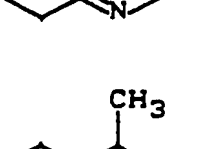
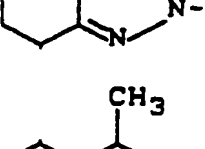
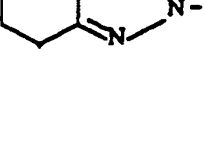

45

50

55

	Het	R ¹	R ²
5		H	$-S-CH_2-C(=O)-O-$ 
10		H	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
15		H	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(=O)-O-$ 
20		H	$-S-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 
25		H	$-S-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_3-CH_3$
30		H	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$

	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		H	-S-CH ₂ -CH $\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$
15		H	-OCH ₃
20		H	-OC ₂ H ₅
25		H	-O-CH(CH ₃) ₂
30		H	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
35		H	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃

	Het	R ¹	R ²
5		H	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
10		H	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
15		H	-O-CH ₂ -C≡CH
20		H	-O-CH(CH ₃)-C≡CH
25		H	-O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
30		H	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		H	-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		H	
45		H	
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		H	$-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-OCH_3$
10		H	$-O-CH_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
15		H	$-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}(OC_2H_5)-CH_3$
20		H	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$
25		H	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
30		H	$-O-CH_2-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$
35		H	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$

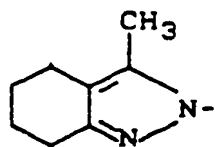
50

55

Het

R¹R²

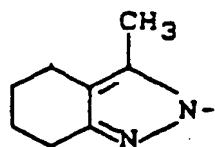
5



H

-SCH₃

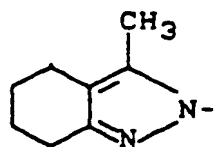
10



H

-SC₂H₅

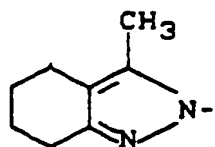
15



H

-S-CH(CH₃)₂

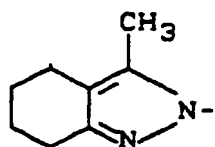
20



H

-S-CH₂-CH=CH₂

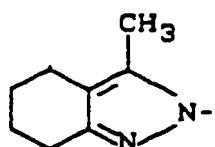
25



H

-S-CH₂-CH=CH-Cl

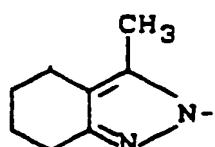
30



H

-S-CH₂-CH=CH-CH₃

35



H

$$\begin{array}{c} \text{-S-CH-CH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

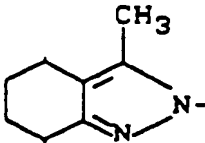

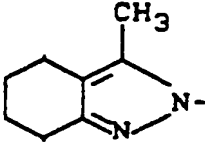
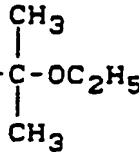
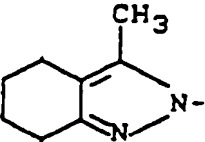
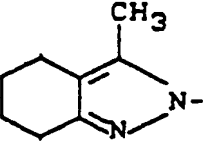
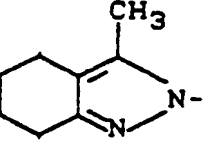

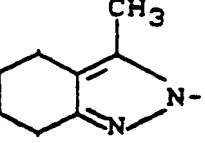
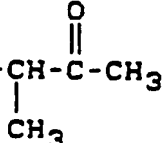
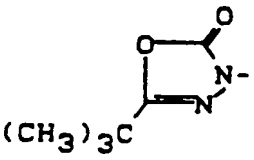
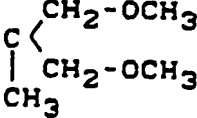
40

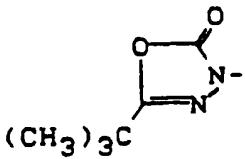
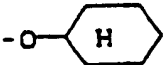
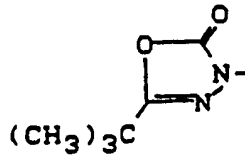
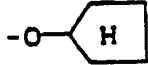
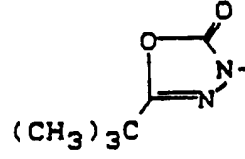
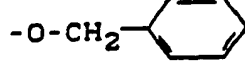
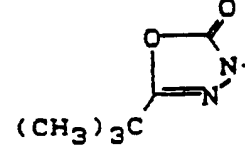

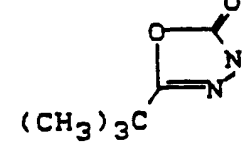
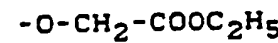
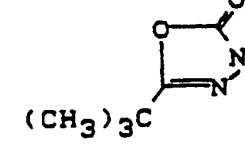
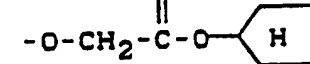
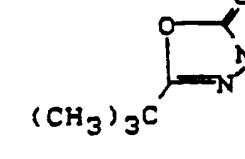
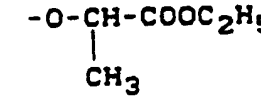
45

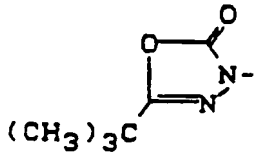
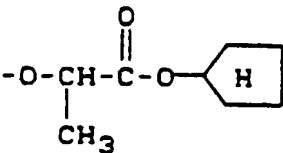
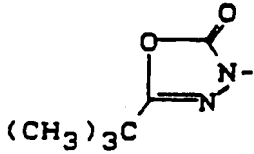
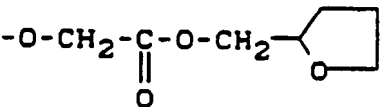
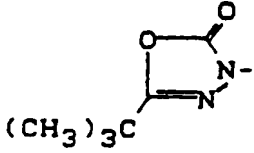
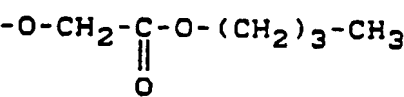
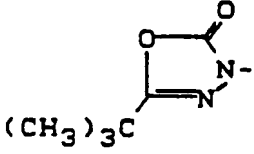
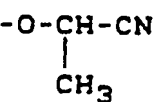
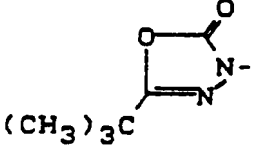

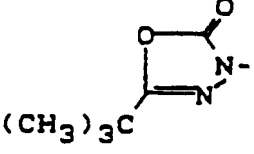
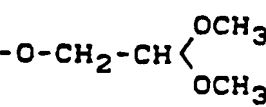
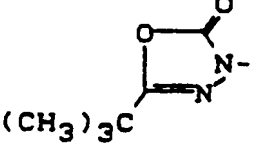
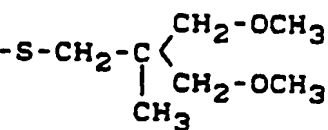
50

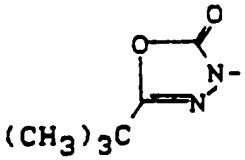




55

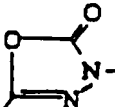
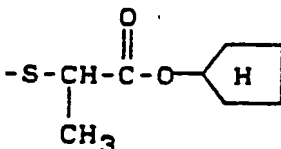
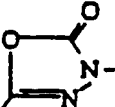
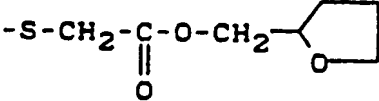
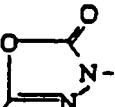
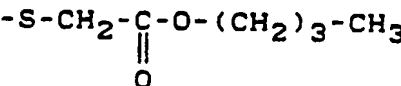
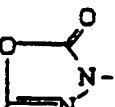
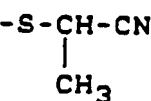
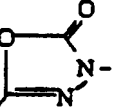

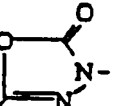
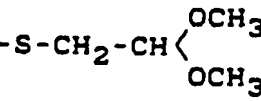
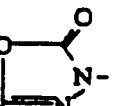

	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -C≡CH
10		H	-S-CH(CH ₃)-C≡CH
15		H	-S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
20		H	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		H	-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		H	-S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
35		H	
40		H	
45			
50			
55			

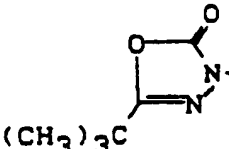
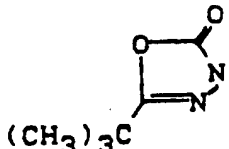
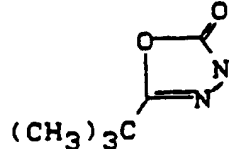
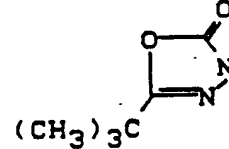
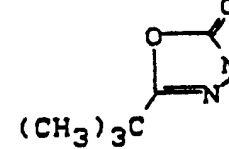
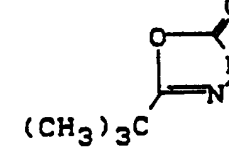
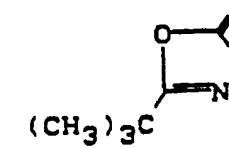
Het	R^1	R^2
<div>5</div> 	H	<div>-S-CH₂-</div>
<div>10</div> 	H	<div>-S-CH₂-</div>
<div>15</div> 	H	<div>-S-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OCH₃</div>
<div>20</div> 	H	<div>-S-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OC₂H₅</div>
<div>25</div> 	H	<div>-S-CH₂-</div>
<div>30</div> 	H	<div>-S--C(=O)-CH₃</div>
<div>35</div> 	F	<div>-O-CH₂-C()</div>

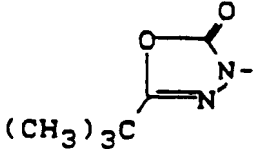
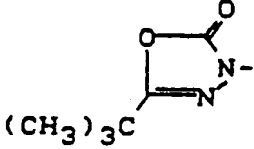
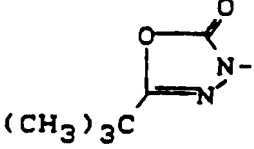
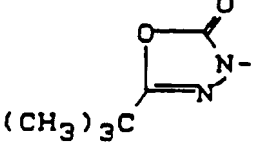
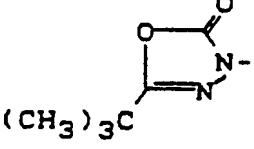
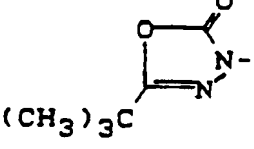

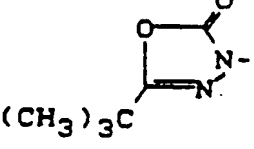
	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	

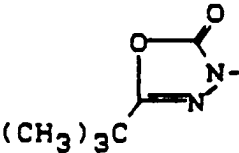
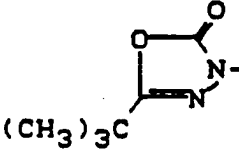
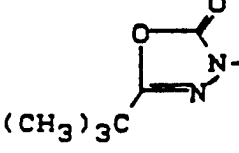
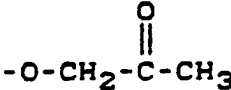
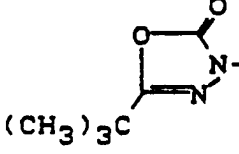
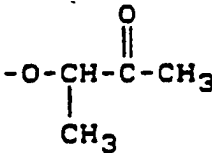
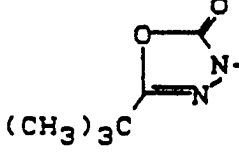
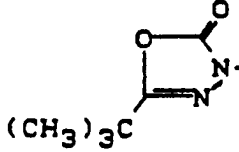
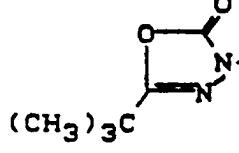
	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40			
45			
50			
55			

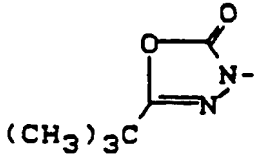
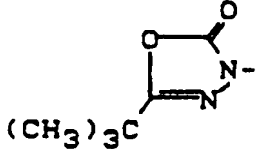
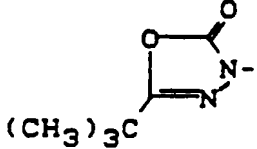
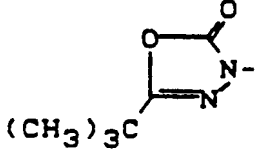
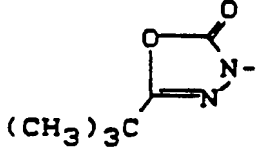
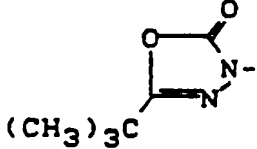
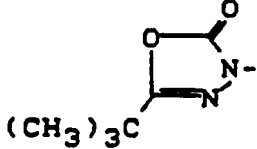
	Het	R ¹	R ²
5		F	-S- 
10			-S- 
15			-S-CH ₂ - 
20			-S-CH ₂ -CN
25			-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
30			-S-CH ₂ -C(=O)-O- 
35			-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
40			
45			
50			
55			

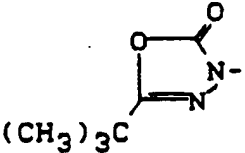
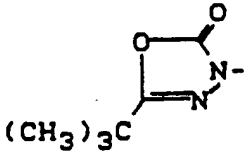
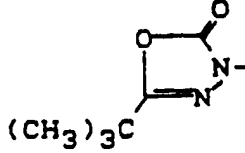
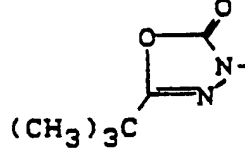
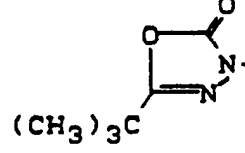
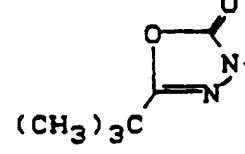
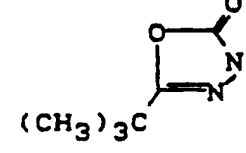


Het	R ¹	R ²
<div>5</div> 	F	
<div>10</div> 	F	
<div>15</div> 	F	
<div>20</div> 	F	
<div>25</div> 	F	
<div>30</div> 	F	
<div>35</div> 	F	

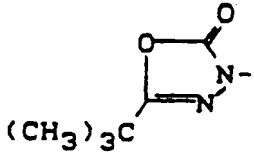
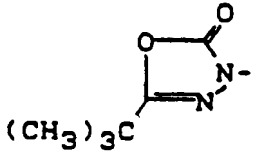
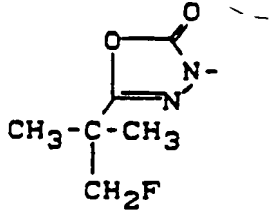

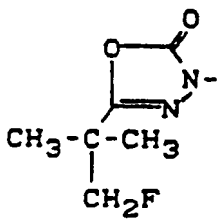

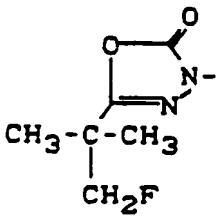

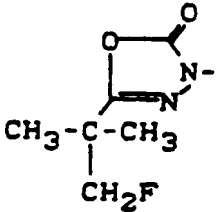
	Het	R ¹	R ²
5		F	-OC ₂ H ₅
10		F	-O-CH(CH ₃) ₂
15		F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
20		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
25		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
35		F	-O-CH ₂ -C≡CH
40			
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH(CH_3)-C\equiv CH$
10		F	$-O-CH_2-C(CH_3)=CH_2$
15		F	$-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
20		F	$-O-CH(CH_3)-CH_2-OC_2H_5$
25		F	$-O-CH_2-CH(CH_3)-OCH_3$
30		F	$-O-CH_2-$ 
35		F	$-O-CH_2-C(CH_3)_2-OC_2H_5$

Het	R ¹	R ²
<div>5</div> 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
<div>10</div> 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
<div>15</div> 	F	<div>20</div> 
<div>25</div> 	F	<div>30</div> 
<div>35</div> 	F	-SCH ₃
<div>40</div> 	F	-SC ₂ H ₅
<div>45</div> 	F	-S-CH(CH ₃) ₂

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
10		F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
15		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
20		F	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
25		F	-S-CH ₂ -C≡CH
30		F	-S-CH(CH ₃)-C≡CH
35		F	-S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂

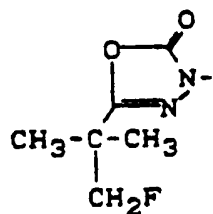
	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F	-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F	-S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
20		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
25		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
30		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-C(=O)-CH_3$
10		F	$-S-CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
15		F	$-O-$ 
20		F	$-O-$ 
25		F	$-O-CH_2-$ 
30		F	$-O-CH_2-CN$

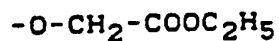
Het

R¹R²

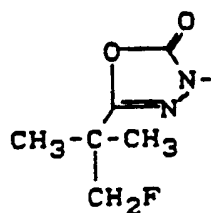
5



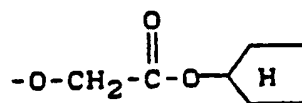
F



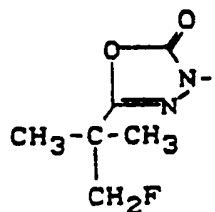
10



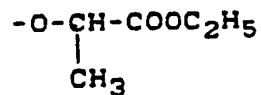
F



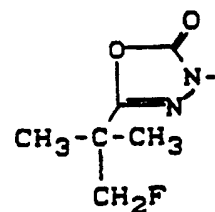
15



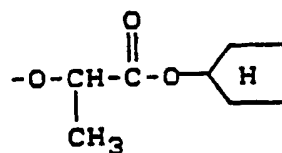
F



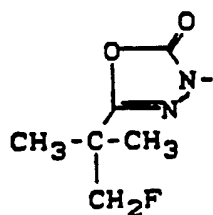
20



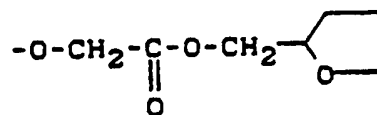
F



30



F

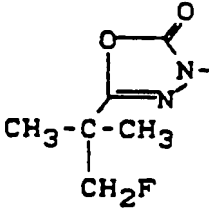
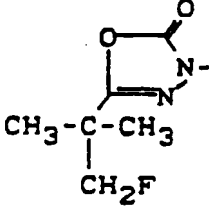
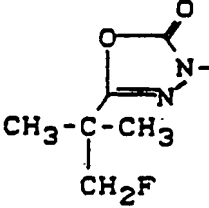
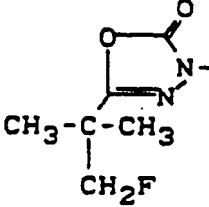
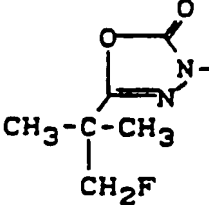


40

45

50

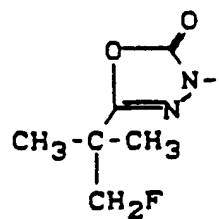
55

Het	R ¹	R ²
<p>5</p> 	F	$-O-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-(CH_2)_3-CH_3$
<p>10</p> 	F	$-O-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-CN$
<p>15</p> 	F	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$
<p>20</p> 	F	$-O-CH_2-CH \begin{matrix} \swarrow OCH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$
<p>25</p> 	F	$-S-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{ }}{C} \begin{matrix} \swarrow CH_2-OCH_3 \\ \searrow CH_2-OCH_3 \end{matrix}$

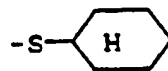
Het

R¹R²

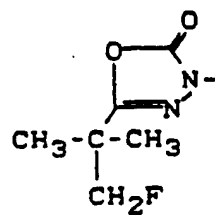
5



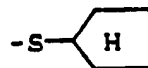
F



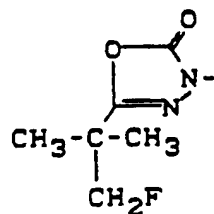
10



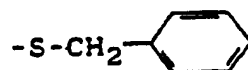
F



15

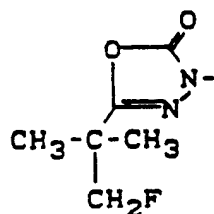


F



20

25

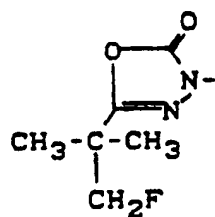


F

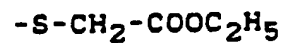


30

35



F

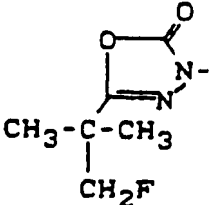
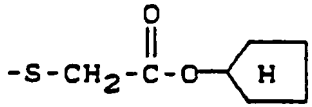
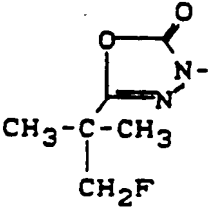
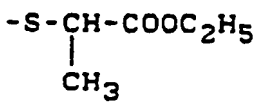
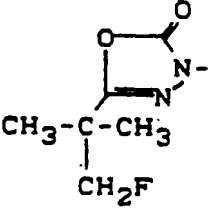
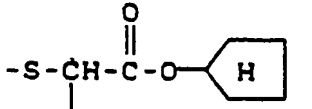
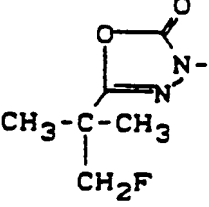
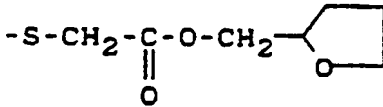
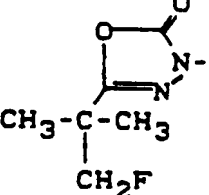
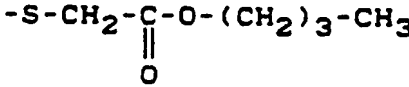


40

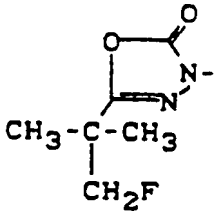
45

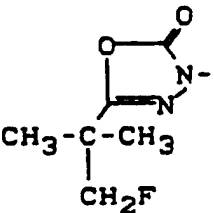
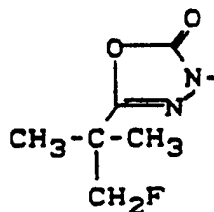
50

55

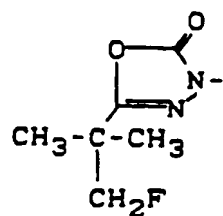
	Het	R ¹	R ²
5		F	
10			
15		F	
20			
25		F	
30			
35		F	
40			
45		F	

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH(CN) CH ₃
10			
15		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20			
25		F	-S-CH ₂ -CH $\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$
30		H	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
35			
40		H	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45			
50			
55			

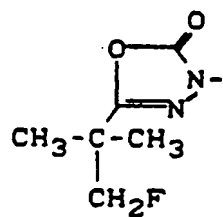
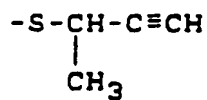
	Het	R ¹	R ²
5		H	$-O-CH_2-C(=O)-CH_3$
10		H	$-O-CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
15		H	$-SCH_3$
20		H	$-SC_2H_5$
25		H	$-S-CH(CH_3)_2$
30			
35			
40			
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
10			
15			-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
20			
25			-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30		H	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
35			
40			-S-CH ₂ -C≡CH
45			
50			
55			

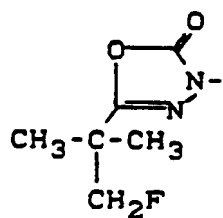
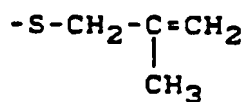
Het

R¹R²

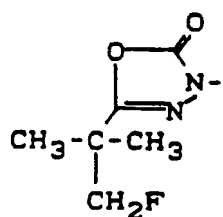
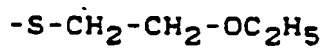
H



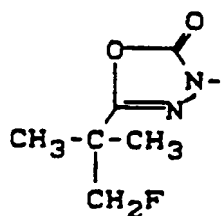
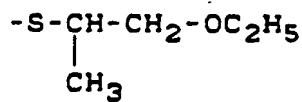
H



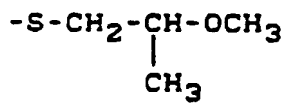
H



H

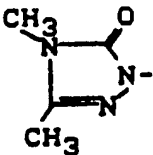
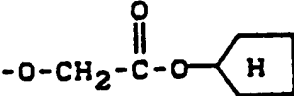
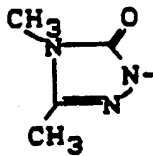
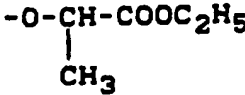
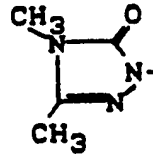
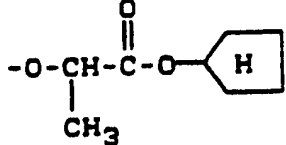
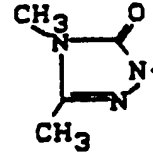
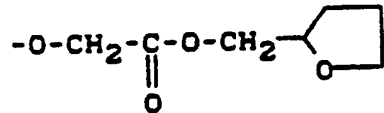
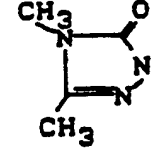
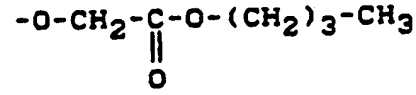
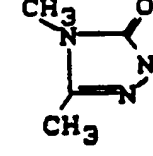
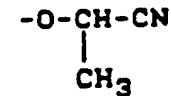
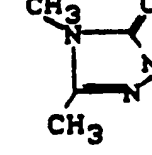



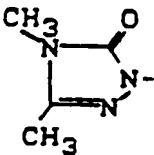
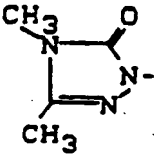
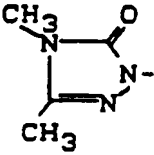

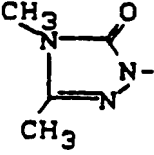

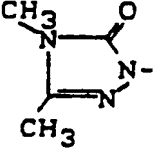

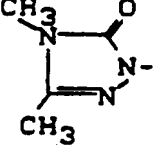
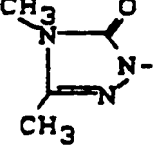
H

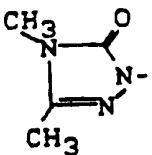
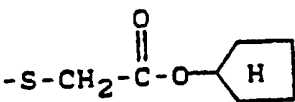
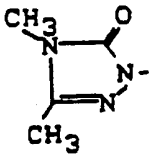
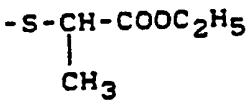
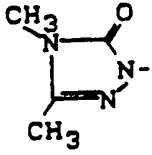
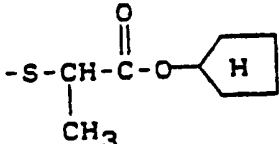
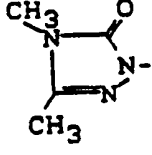
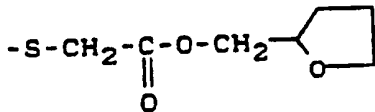
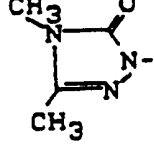
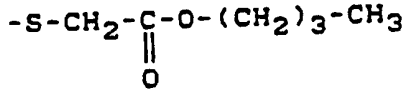
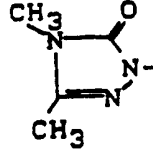
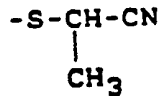
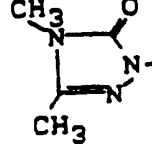
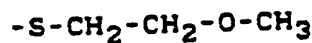


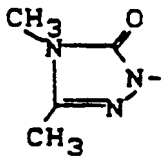
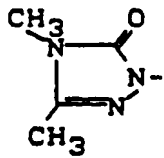
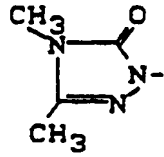
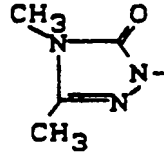
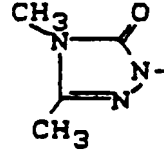
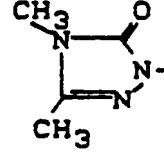
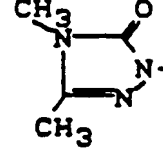
	Het	R ¹	R ²
5		H	
10			
15		H	
20			
25		H	
30			
35		H	
40			
		H	

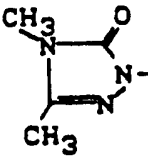
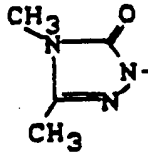
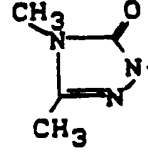
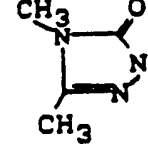
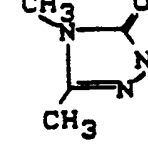
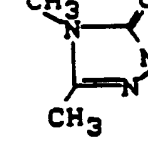
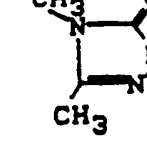
	Het	R ¹	R ²
5		H	
10			
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45		F	
50			
55			

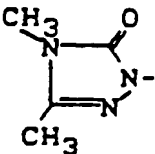
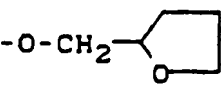
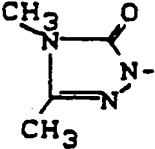
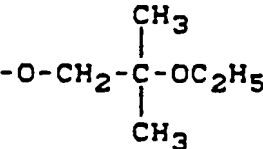
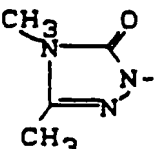
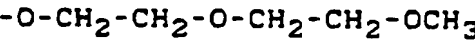
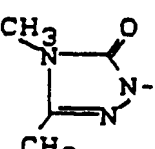
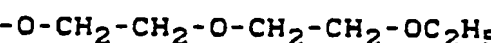
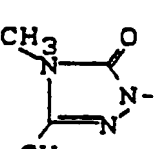
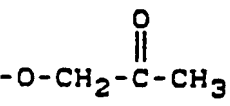
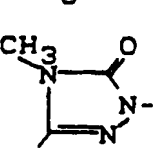
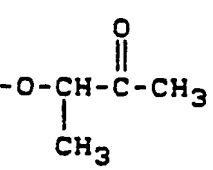
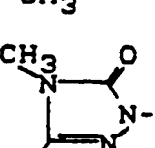

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	

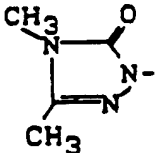
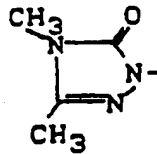
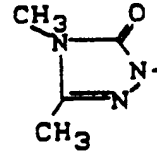
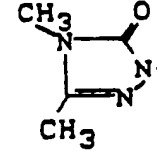
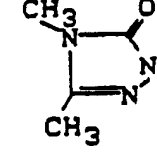
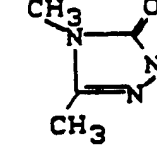
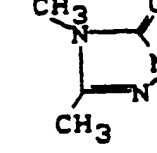
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-CH \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$
10		F	$-S-CH_2-C \begin{matrix} \nearrow CH_2-OCH_3 \\ \searrow CH_2-OCH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$
15		F	$-S-$ 
20		F	$-S-$ 
25		F	$-S-CH_2-$ 
30		F	$-S-CH_2-CN$
35		F	$-S-CH_2-COOC_2H_5$
40			
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²
	F	
	F	
	F	
	F	
	F	
	F	
	F	

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-CH \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$
10		F	$-OCH_3$
15		F	$-OC_2H_5$
20		F	$-O-CH(CH_3)_2$
25		F	$-O-CH_2-CH=CH_2$
30		F	$-O-CH_2-CH=CH-CH_3$
35		F	$-O-CH_2-CH=CH-Cl$
40			
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
10		F	$-O-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$
15		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{CH}$
20		F	$-O-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
25		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
30		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
35		F	$-O-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$
40			
45			
50			
55			

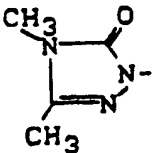
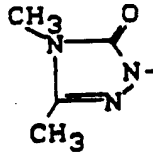
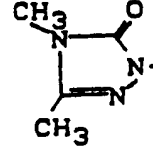
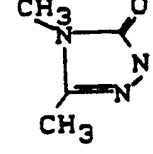
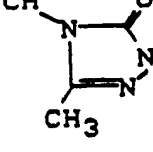
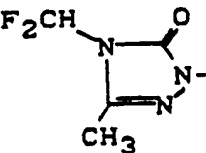
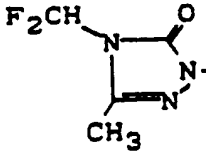
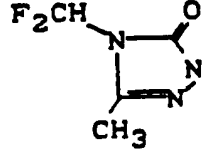
	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40			
45			
50			
55			

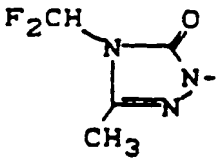
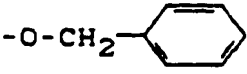
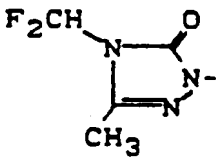

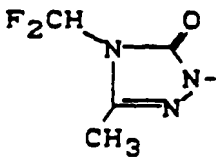
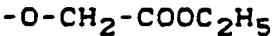
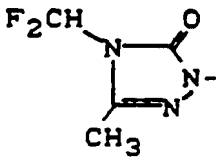
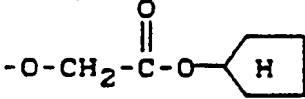
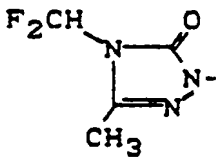
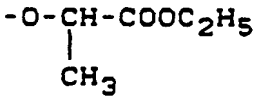
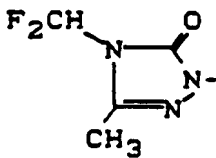
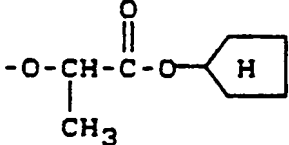
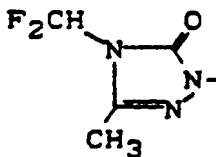
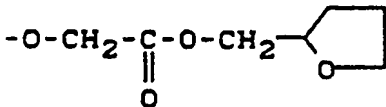
	Het	R ¹	R ²
5		F	-SC ₂ H ₅
10		F	-S-CH(CH ₃) ₂
15		F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
20		F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
25		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30		F	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
35		F	-S-CH ₂ -C≡CH
40			
45			
50			
55			

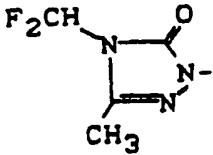
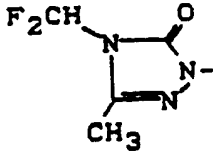
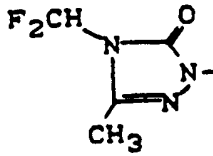
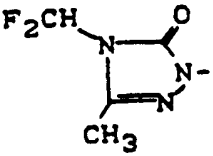
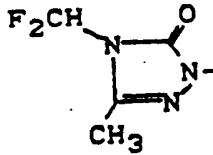
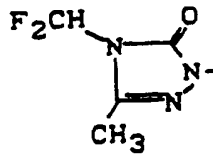
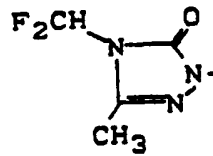
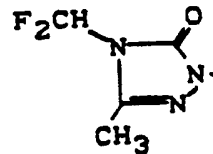
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH(CH_3)-C\equiv CH$
10		F	$-S-CH_2-C(CH_3)=CH_2$
15		F	$-S-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
20		F	$-S-CH(CH_3)-CH_2-OC_2H_5$
25		F	$-S-CH_2-CH(CH_3)-OCH_3$
30		F	$-S-CH_2-$
35		F	$-S-CH_2-$
40		F	$-S-CH_2-C(CH_3)(OC_2H_5)-CH_3$
45		F	$-S-CH_2-C(CH_3)(OC_2H_5)-CH_3$

50

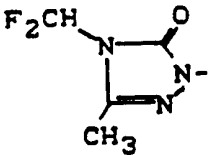
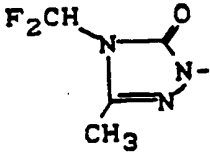
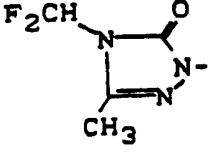
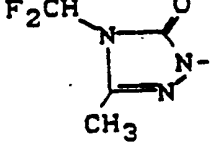
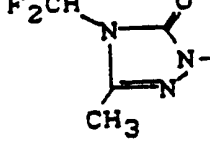
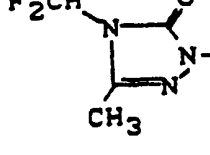
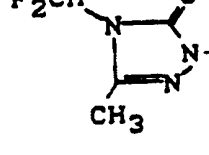
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$
10		F	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
15		F	$-S-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
20		F	$-S-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
25		F	$-O-CH_2-C \begin{cases} CH_2-OCH_3 \\ CH_2-OCH_3 \end{cases}$
30		F	$-O-\text{C}_6\text{H}_{11}$
35		F	$-O-\text{C}_5\text{H}_9$
40		F	
45			
50			
55			

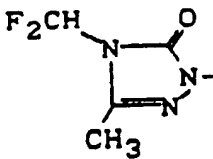
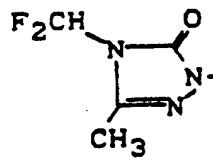
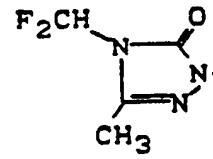
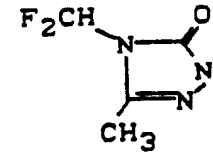
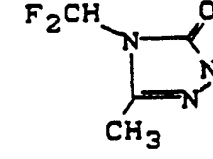
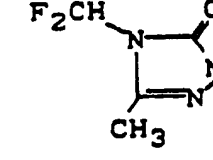
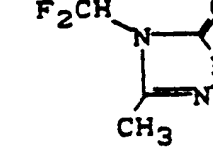


	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_3-CH_3$
10		F	$-O-CH(CH_3)-CN$
15		F	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$
20		F	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$
25		F	$-O-CH_2-CH(CH_3)-OCH_3$
30		H	$-S-CH_2-C(CH_3)(CH_2-OCH_3)_2$
35		H	$-S-$ (cyclohexyl)
40		H	$-S-$ (cyclopentyl)
45			
50			
55			

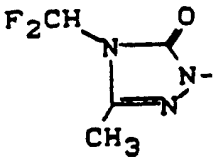
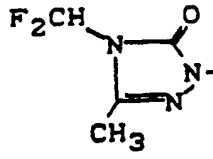
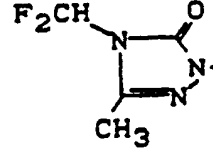
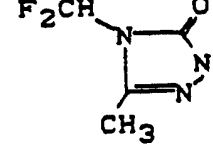
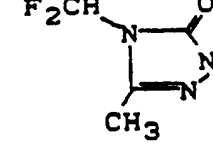
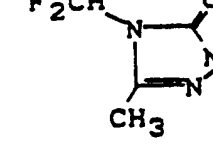
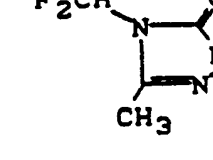
	Het	R ¹	R ²
5		H	$-S-CH_2-$
10		H	$-S-CH_2-CN$
15		H	$-S-CH_2-COOC_2H_5$
20		H	$-S-CH_2-C(=O)-O-$
25		H	$-S-CH(CH_3)-COOC_2H_5$
30		H	$-S-CH(CH_3)-C(=O)-O-$
35		H	$-S-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$
40		H	
45		H	
50			
55			

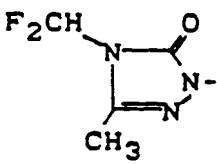
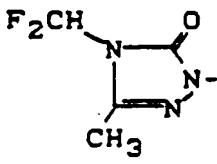
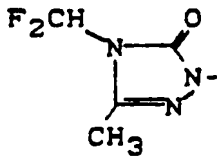
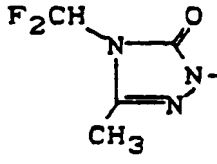
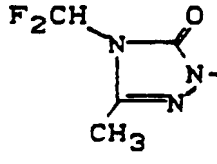
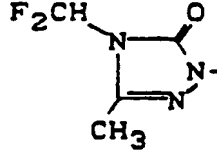
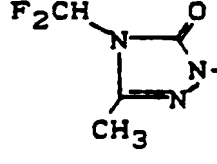
	Het	R ¹	R ²
5		H	$-S-CH_2-C(=O)-O(CH_2)_3-CH_3$
10		H	$-S-CH(CN)-CH_3$
15		H	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_3$
20		H	$-S-CH_2-CH(OCH_3)_2$
25		F	$-OCH_3$
30		F	$-OC_2H_5$
35		F	$-O-CH(CH_3)_2$
40			
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH≡CH ₂
10		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
15		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
20		F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
25		F	-O-CH ₂ -C≡CH
30		F	-O-CH(CH ₃)-C≡CH
35		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
40		F	
45		F	

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F	-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
20		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
25		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
30		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
35		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
10		F	$-O-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
15		H	$-SCH_3$
20		H	$-SC_2H_5$
25		H	$-S-CH(CH_3)_2$
30		H	$-S-CH_2-CH=CH_2$
35		H	$-S-CH_2-CH=CH-C1$
40		H	
45		H	
50			
55			

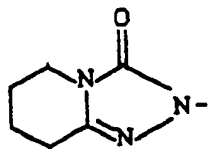
	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10		H	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
15		H	-S-CH ₂ -C≡CH
20		H	-S-CH(CH ₃)-C≡CH
25		H	-S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
30		H	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		H	-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
40			
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		H	$-S-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-OCH_3$
10		H	$-S-CH_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
15		H	$-S-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{ C}}-OC_2H_5$
20		H	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$
25		H	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
30		H	$-S-CH_2-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$
35		H	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$

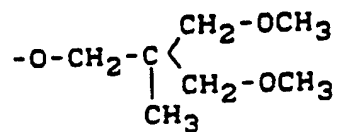
Het

R¹R²

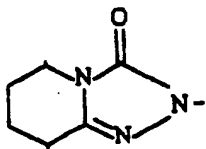
5



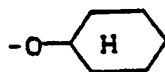
F



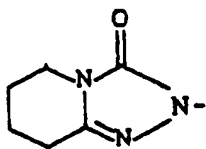
10



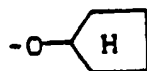
F



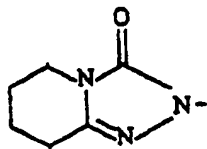
15



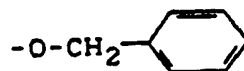
F



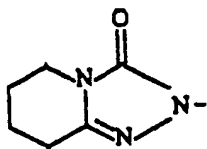
20



F



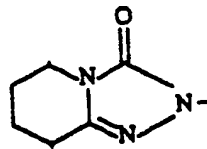
25



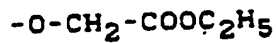
F



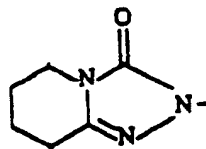
30



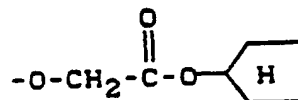
F



35



F



40

45

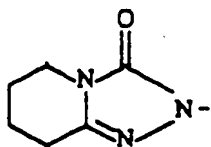
50

55

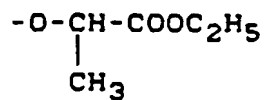
Het

R¹R²

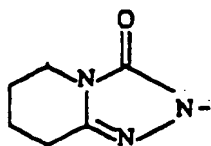
5



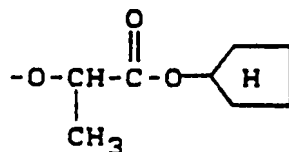
F



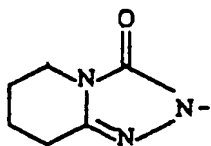
10



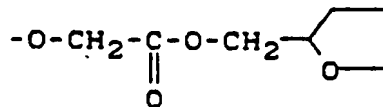
F



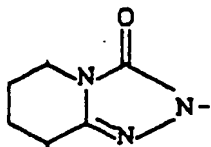
15



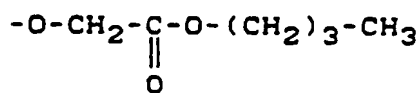
F



20

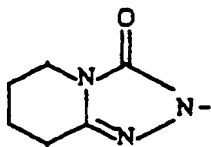


F

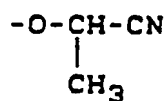


25

30

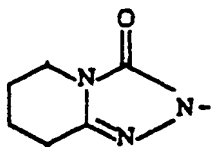


F



35

40



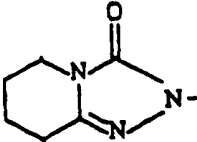
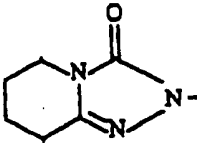
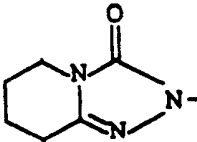
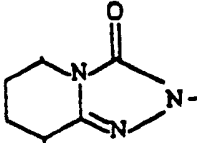
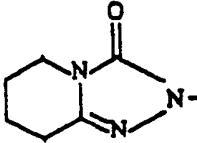
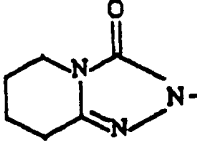
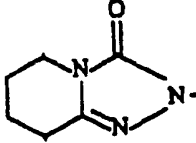
F



45

50

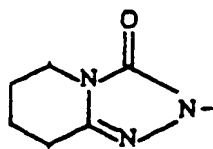
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-CH \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$
10		F	$-S-CH_2-C \begin{matrix} \nearrow CH_2-OCH_3 \\ \searrow CH_2-OCH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$
15		F	$-S-\text{C}_6\text{H}_{11}$
20		F	$-S-\text{C}_4\text{H}_8$
25		F	$-S-CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$
30		F	$-S-CH_2-CN$
35		F	$-S-CH_2-COOC_2H_5$
40			
45			
50			
55			

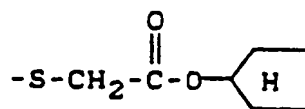
Het

R¹R²

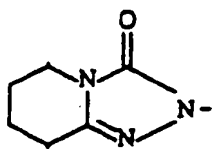
5



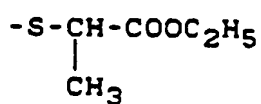
F



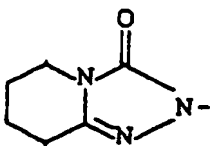
10



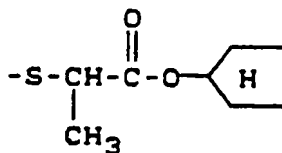
F



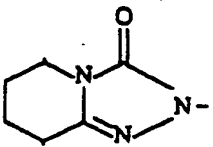
15



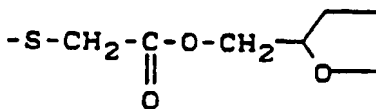
F



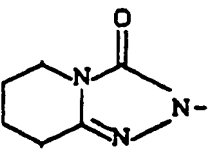
20



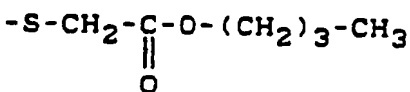
F



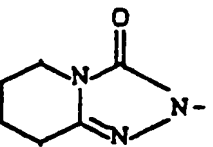
25



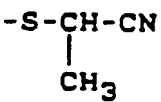
F



35



F

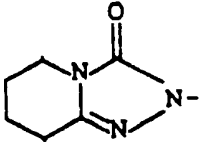
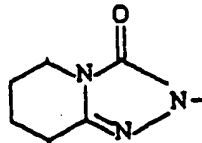
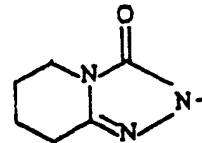
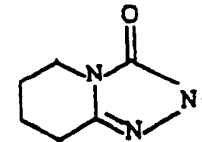
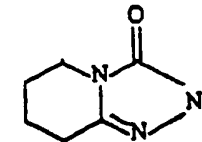
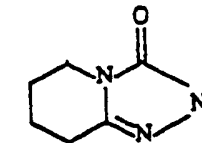
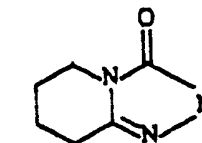


40

45

50

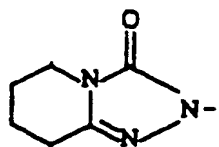
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F	-S-CH ₂ -CH $\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$
15		F	-OCH ₃
20		F	-OC ₂ H ₅
25		F	-O-CH(CH ₃) ₂
30		F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
35		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
40			
45			
50			
55			

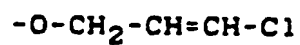
Het

R¹R²

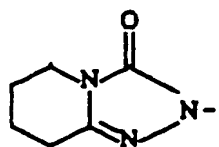
5



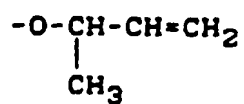
F



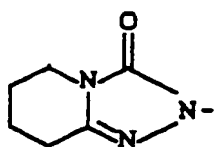
10



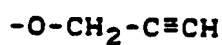
F



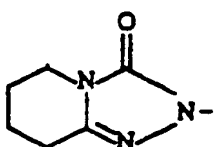
15



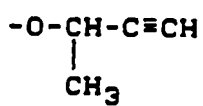
F



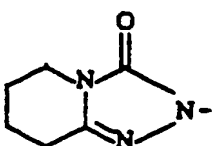
20



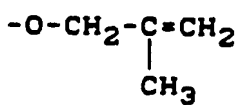
F



25

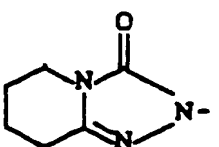


F

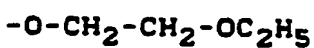


30

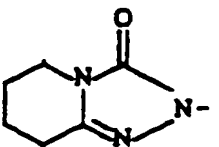
35



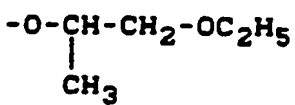
F



40



F



45

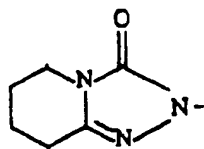
50

55

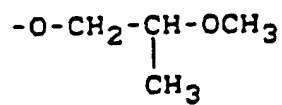
Het

R¹R²

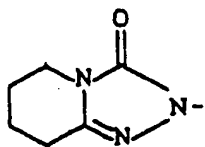
5



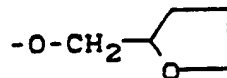
F



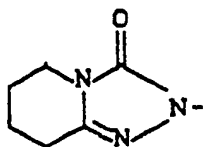
10



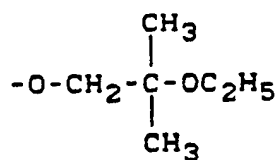
F



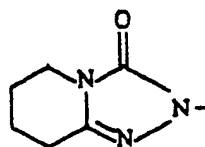
15



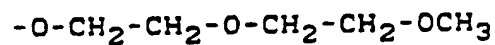
F



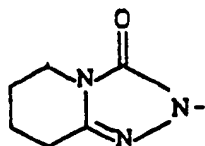
20



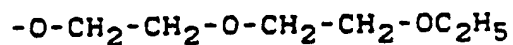
F



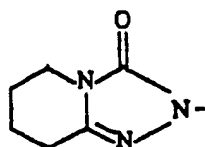
25



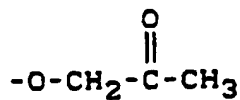
F



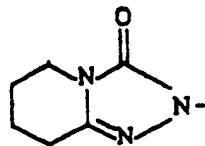
30



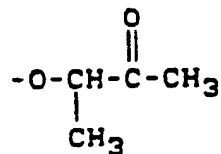
F



35



F



40

45

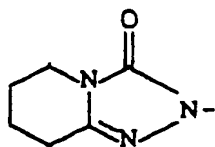
50

55

Het

R¹R²

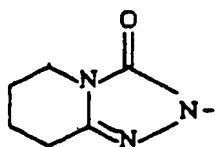
5



F

-SCH₃

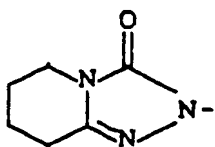
10



F

-SC₂H₅

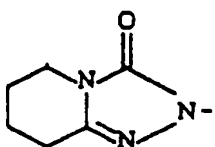
15



F

-S-CH(CH₃)₂

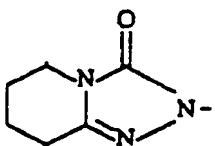
20



F

-S-CH₂-CH=CH₂

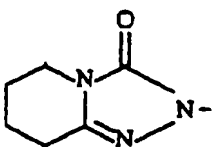
25



F

-S-CH₂-CH=CH-Cl

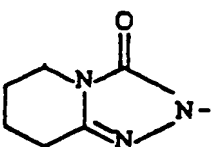
30



F

-S-CH₂-CH=CH-CH₃

35



F

$$\begin{array}{c} \text{-S-CH-CH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

40

45

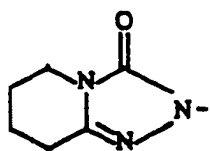
50

55

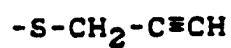
Het

R¹R²

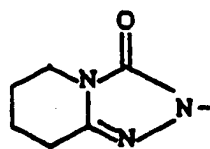
5



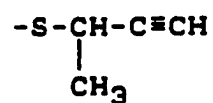
F



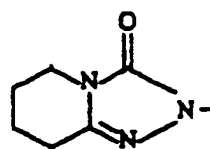
10



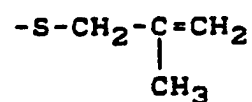
F



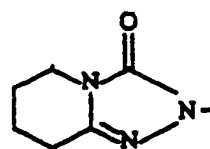
15



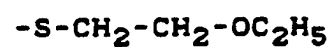
F



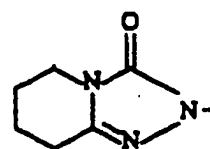
20



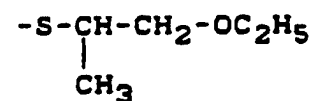
F



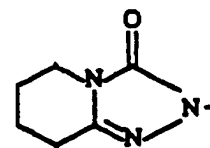
25



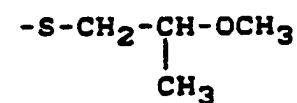
F



30



F



35

40

45

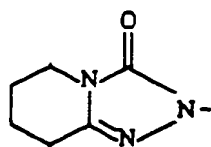
50

55

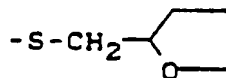
Het

R¹R²

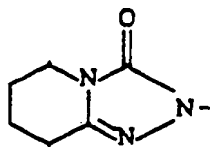
5



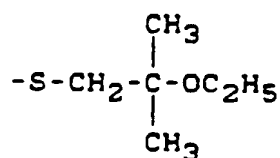
F



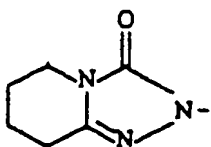
10



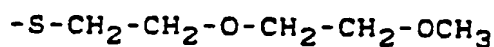
F



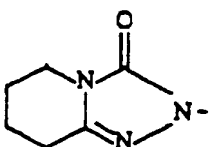
15



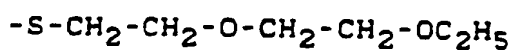
F



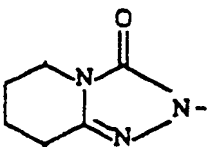
20



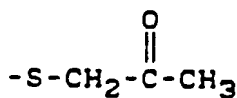
F



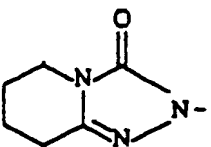
25



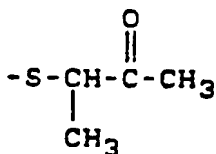
F



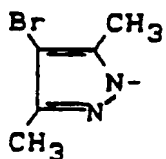
30



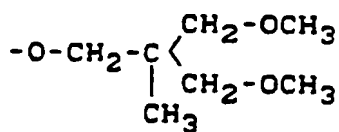
F



35



H



45

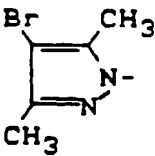
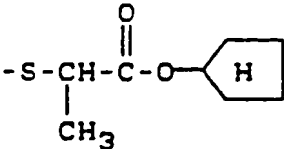
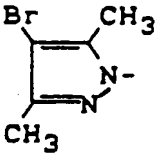
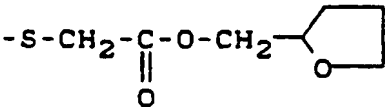
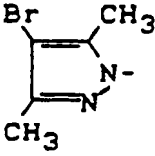
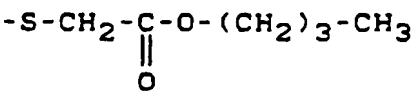
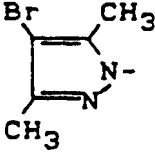
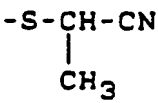
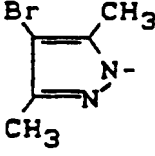

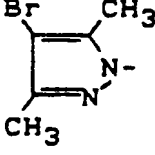
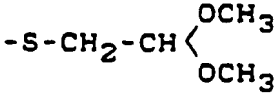
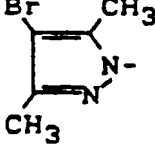

50

55

	Het	R ¹	R ²
5		H	
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		H	
40		H	
45		H	

	Het	R ¹	R ²
5		H	
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		H	
40		H	
45		H	
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		H	
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		H	
40		H	
45		H	

	Het	R ¹	R ²
5		H	
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		F	

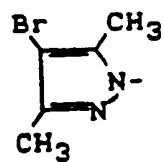
	Het	R ¹	R ²
5		F	-OC ₂ H ₅
10		F	-O-CH(CH ₃) ₂
15		F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
20		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
25		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
35		F	-O-CH ₂ -C≡CH
40		F	
45		F	
50			
55			

. 55

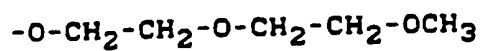
Het

R¹R²

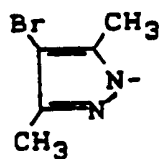
5



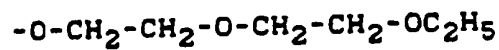
F



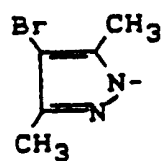
10



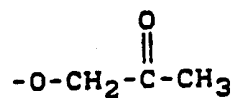
F



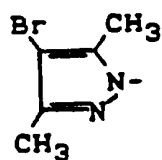
15



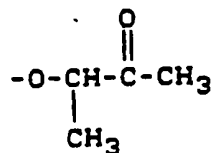
F



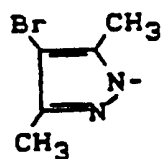
20



F



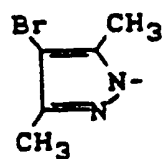
25



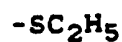
F



30

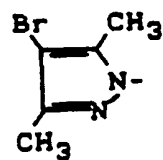


F



35

40



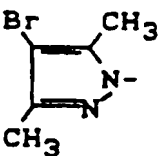
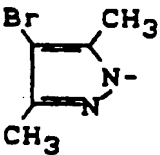
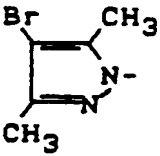
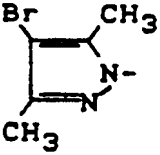
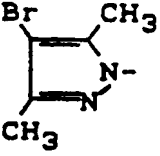
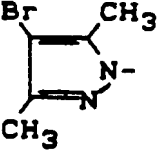
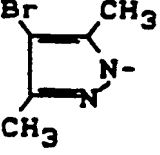
F

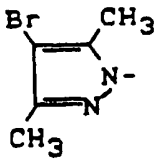
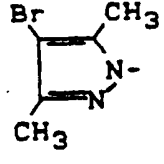
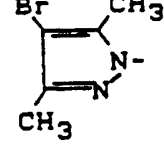
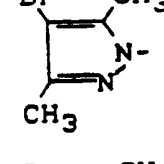

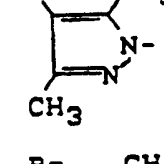
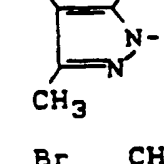
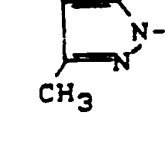


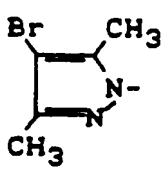
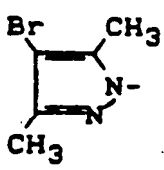
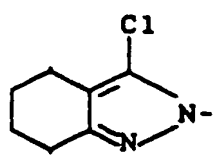
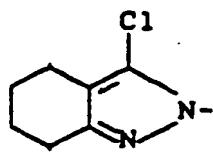
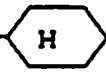
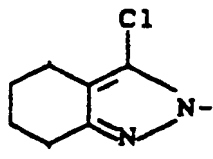

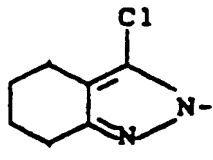

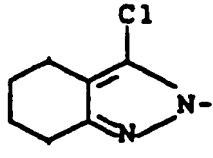
45

50

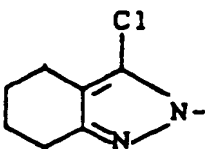
55

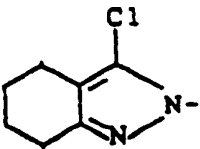
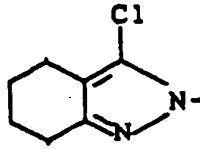
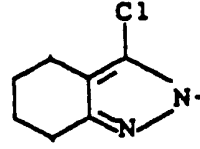

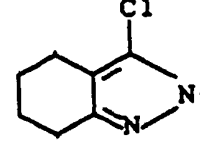
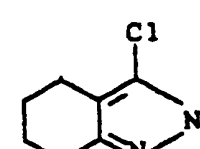

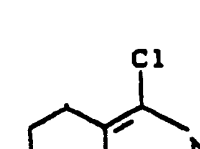

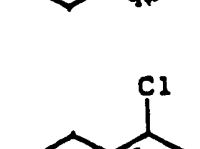
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-CH=CH_2$
10		F	$-S-CH_2-CH=CH-Cl$
15		F	$-S-CH_2-CH=CH-CH_3$
20		F	$-S-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2$
25		F	$-S-CH_2-C\equiv CH$
30		F	$-S-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C\equiv CH$
35		F	$-S-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$
40			
45			
50			
55			

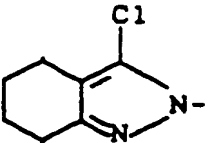
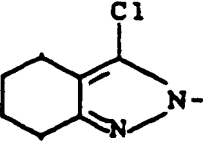
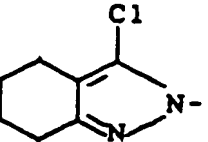
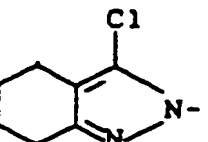
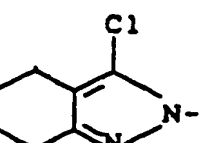
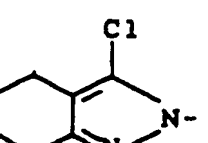
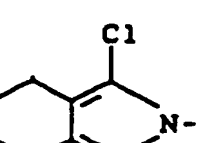
	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F	-S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F	-S-CH ₂ -CH(OCH ₃)CH ₃
20		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O- 
25		F	-S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
30		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
35		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40			
45			
50			
55			

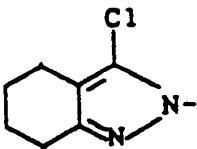
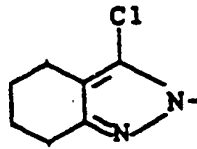
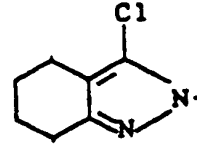
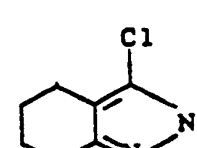
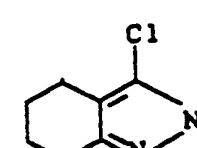
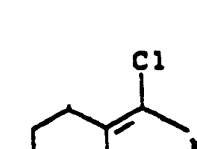
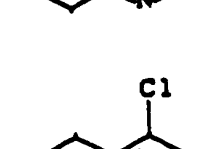
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-C(=O)-CH_3$
10		F	$-S-CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
15			
20		H	$-O-CH_2-C(CH_3)(CH_2-OCH_3)_2$
25		H	$-O-$ 
30		H	$-O-$ 
35			
40		H	$-O-CH_2-$ 
45		H	$-O-CH_2-CN$
50			
55			

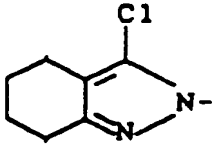
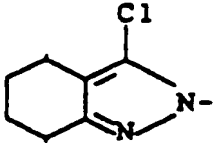
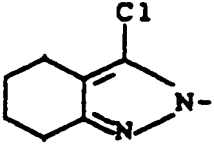
	Het	R ¹	R ²
5		H	$-O-CH_2-COOC_2H_5$
10		H	$-O-CH_2-C(=O)-O-$
15		H	$-O-CH(CH_3)-COOC_2H_5$
20		H	$-O-CH(CH_3)-C(=O)-O-$
25		H	$-O-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$
30		H	$-O-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_3-CH_3$
35		H	
40		H	
45			
50			
55			

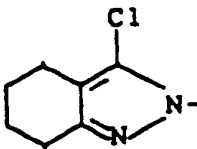
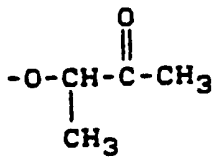
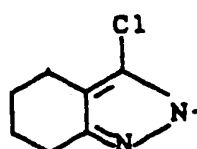
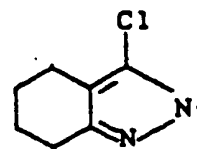
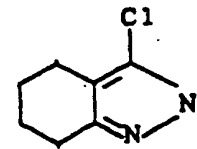
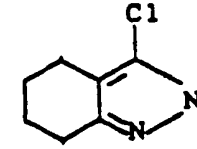
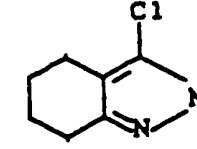
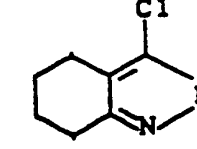
	Het	R ¹	R ²
5		H	-O-CH(CN)-CH_3
10			$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$
15			$\text{-O-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-OCH}_3$
20			$\text{-S-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{-OCH}_3\text{)}_2$
25			$\text{-S-C}_6\text{H}_{11}$
30			$\text{-S-C}_5\text{H}_9$
35			$\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$

	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -CN
10		H	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
15		H	-S-CH ₂ -C(=O)-O- 
20		H	-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
25		H	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O- 
30		H	-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ - 
35		H	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃

	Het	R ¹	R ²
5		H	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$
10			
15		H	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
20		H	$-S-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$
25		H	$-\text{OCH}_3$
30		H	$-\text{OC}_2\text{H}_5$
35		H	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
40		H	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
45			
50			
55			

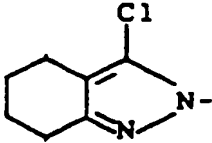
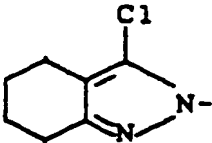
	Het	R ¹	R ²
5		H	$-O-CH_2-CH=CH-CH_3$
10		H	$-O-CH_2-CH=CH-Cl$
15		H	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2$
20		H	$-O-CH_2-C\equiv CH$
25		H	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C\equiv CH$
30		H	$-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$
35		H	$-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$

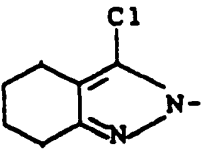
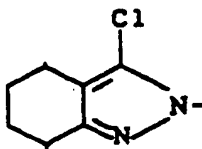
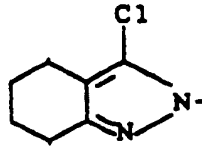
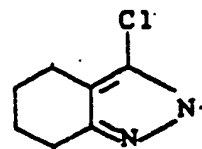
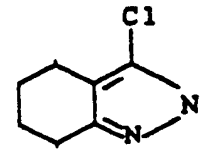
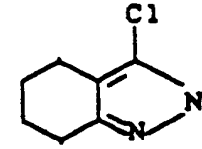
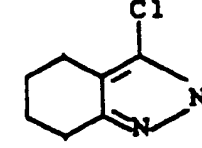
	Het	R ¹	R ²
5		H	$\begin{array}{c} \text{-O-CH-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
10			
15			$\begin{array}{c} \text{-O-CH}_2\text{-CH-OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
20			$\text{-O-CH}_2\text{-} \begin{array}{c} \diagup \text{---} \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
25			
30			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-O-CH}_2\text{-C-OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
35			$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$
40		H	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
45			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-O-CH}_2\text{-C-CH}_3 \end{array}$
50		H	
55			

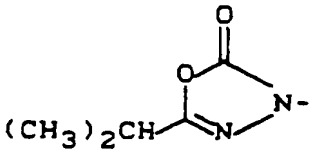
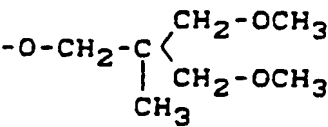
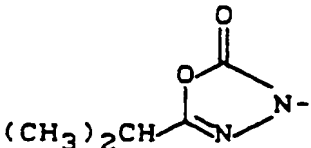
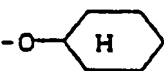
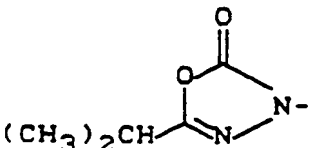
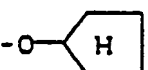
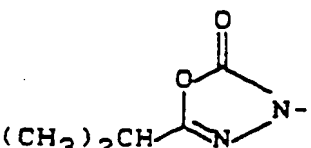
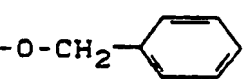
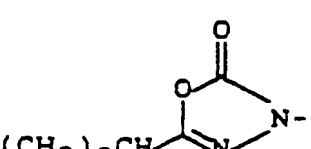
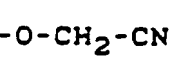
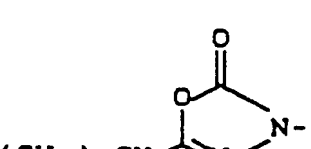
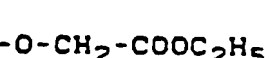
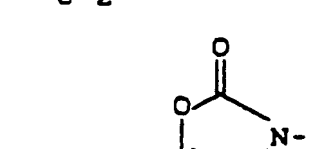
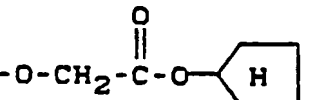
	Het	R ¹	R ²
5		H	
10			
15		H	-SCH ₃
20		H	-SC ₂ H ₅
25		H	-S-CH(CH ₃) ₂
30		H	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
35		H	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
40			
45		H	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃

50

55

	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
10			
15			-S-CH ₂ -C≡CH
20			-S-CH(CH ₃)-C≡CH
25			-S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
30			
35		H	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40			-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅

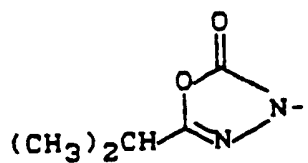
	Het	R ¹	R ²
5		H	$-S-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-OCH_3$
10		H	$-S-CH_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
15		H	$-S-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{ C}}-OC_2H_5$
20		H	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$
25		H	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
30		H	$-S-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$
35		H	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$

	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45			
50			
55			

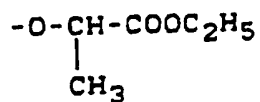
Het

R¹R²

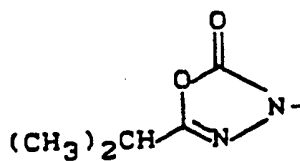
5



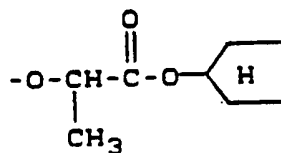
F



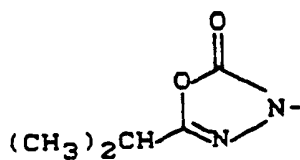
10



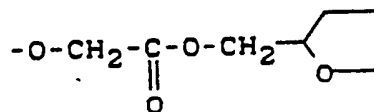
F



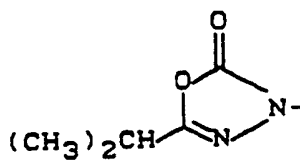
15



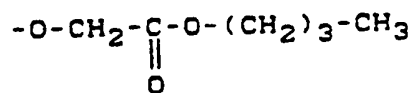
F



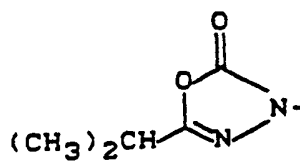
20



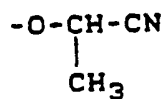
F



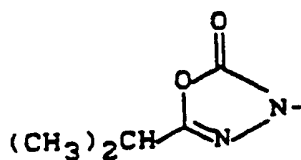
25



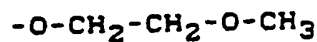
F



35



F



40

45

50

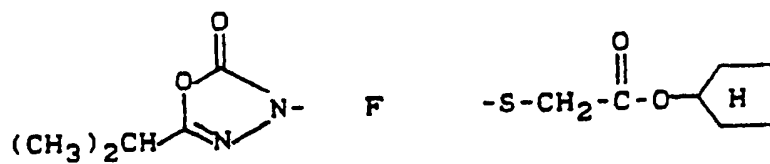
55

Het	R ¹	R ²
<div>5</div> <div>10</div> <chem>CC(C)c1nc(=O)oc1N-</chem>	F	<chem>-O-CH2-CH(OCH3)2</chem>
<div>15</div> <chem>CC(C)c1nc(=O)oc1N-</chem>	F	<chem>-S-CH2-C(CH3)(COCH3)2</chem>
<div>20</div> <chem>CC(C)c1nc(=O)oc1N-</chem>	F	<chem>-S-C1CCCCC1</chem>
<div>25</div> <chem>CC(C)c1nc(=O)oc1N-</chem>	F	<chem>-S-C1CCCC1</chem>
<div>30</div> <chem>CC(C)c1nc(=O)oc1N-</chem>	F	<chem>-S-CH2-c1ccccc1</chem>
<div>35</div> <chem>CC(C)c1nc(=O)oc1N-</chem>	F	<chem>-S-CH2-CN</chem>
<div>40</div> <chem>CC(C)c1nc(=O)oc1N-</chem>	F	<chem>-S-CH2-COOC2H5</chem>
<div>45</div> <chem>CC(C)c1nc(=O)oc1N-</chem>	F	
<div>50</div>		
<div>55</div>		

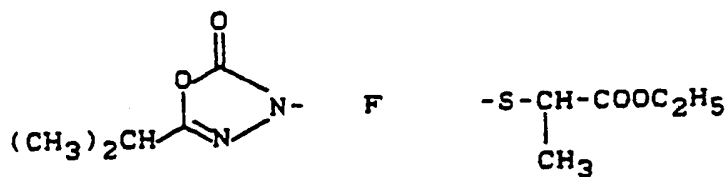
Het

R¹R²

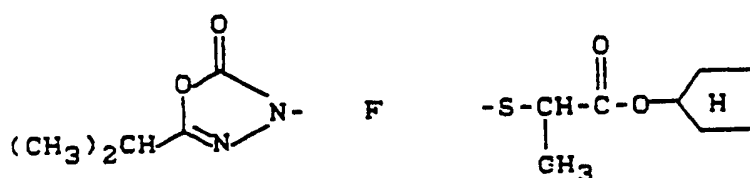
5



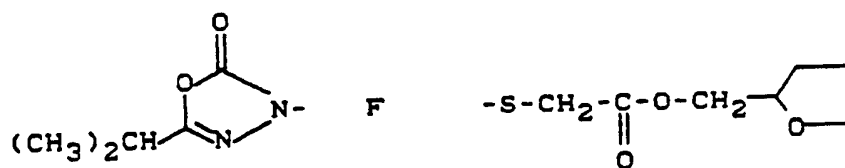
10



15

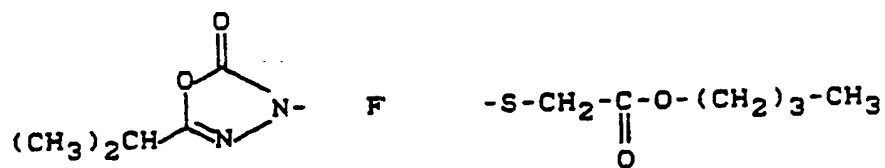


20



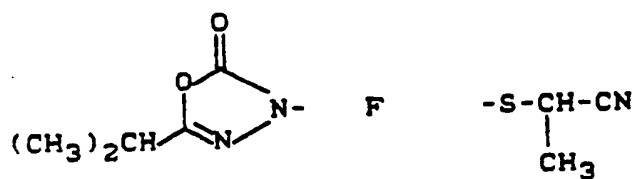
25

30



35

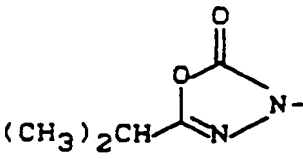
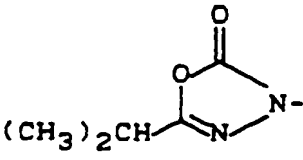
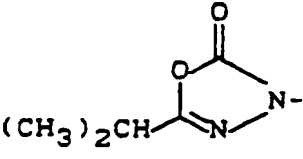
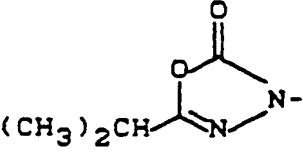
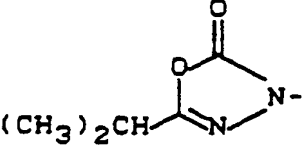
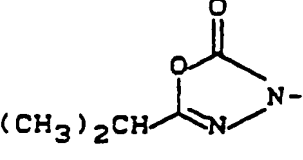
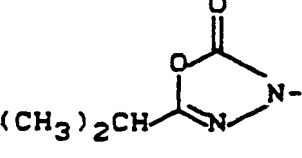
40



45

50

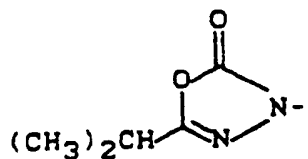
55

	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
15		F	-S-CH ₂ -CH $\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$
20		F	-OCH ₃
25		F	-OC ₂ H ₅
30		F	-O-CH(CH ₃) ₂
35		F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
40			
45		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
50			
55			

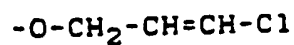
Het

R¹R²

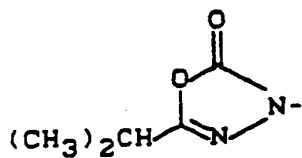
5



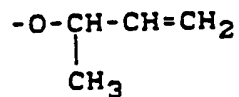
F



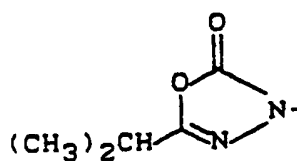
10



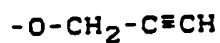
F



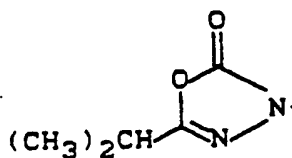
15



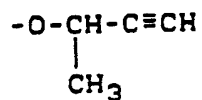
F



20

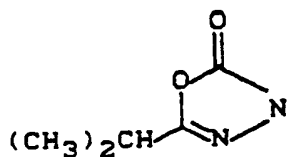


F

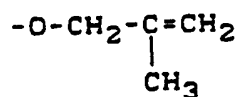


25

30

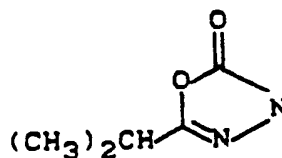


F

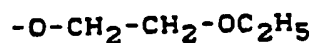


35

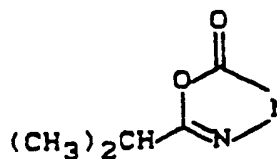
40



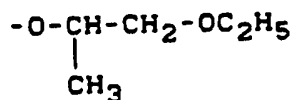
F



45

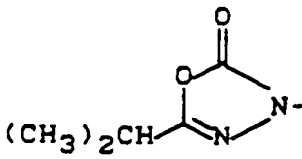
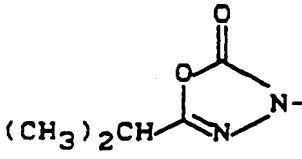
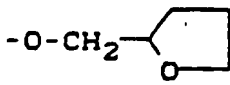
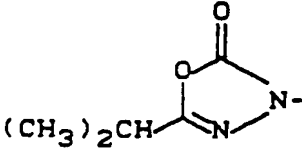
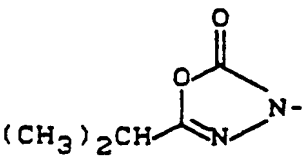
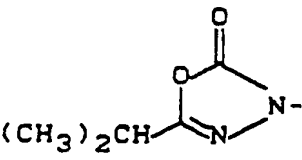
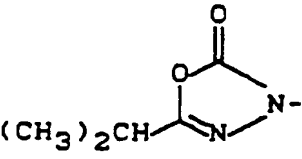
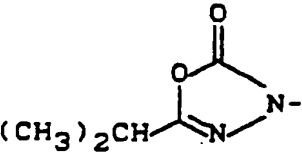


F



50

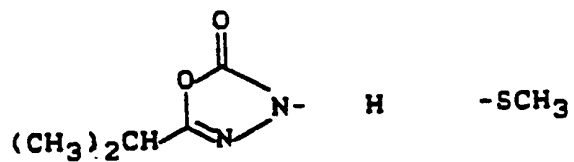
55

	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_3$
15		F	
20		F	$\text{-O-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
25		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$
30		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
35		F	$\text{-O-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$
40		F	$\text{-O-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-CH}_3$
45			
50			
55			

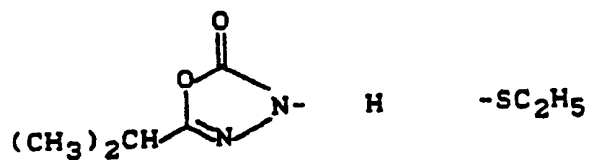
Het

R¹R²

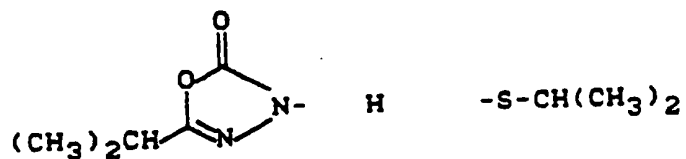
5



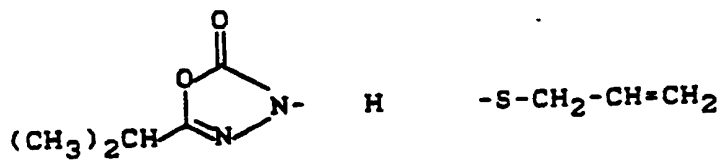
10



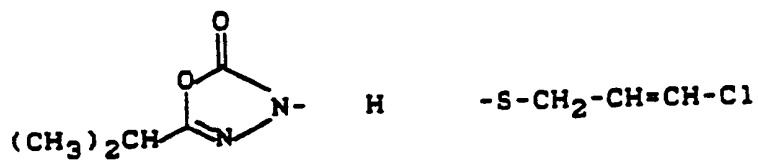
15



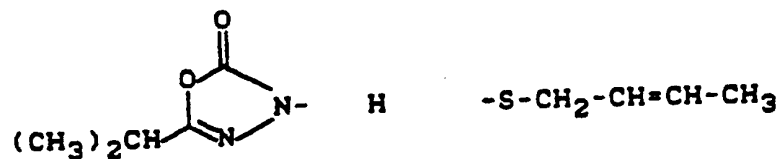
20



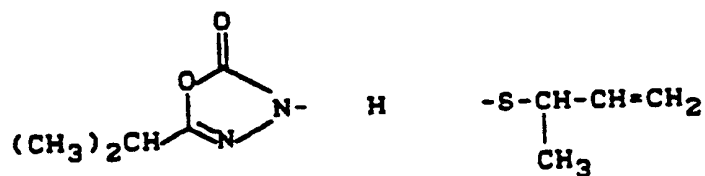
25



30



35

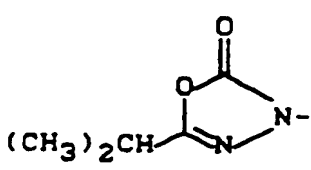
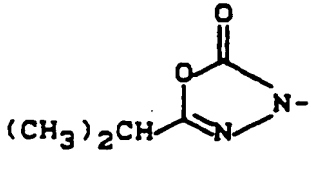
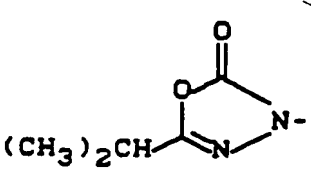
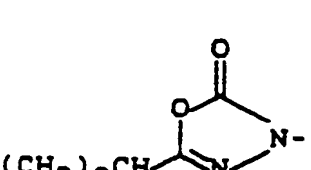
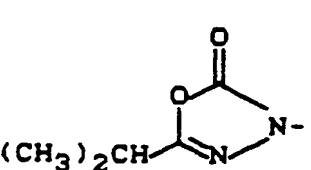
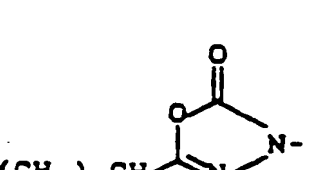


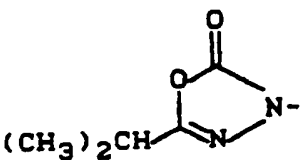
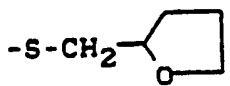
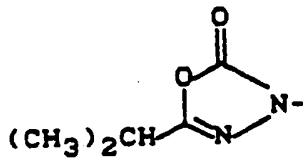
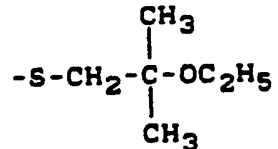
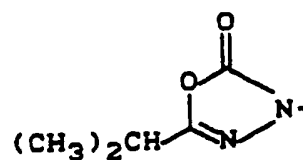
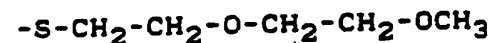
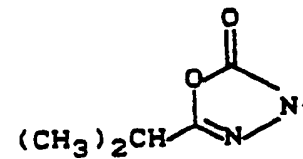
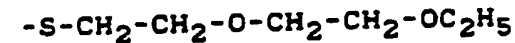
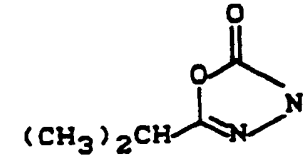
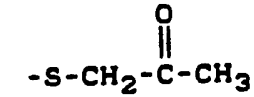
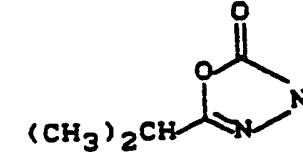
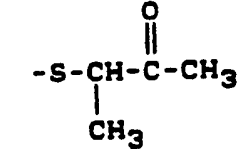
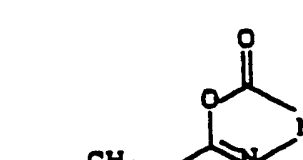
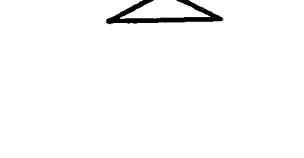
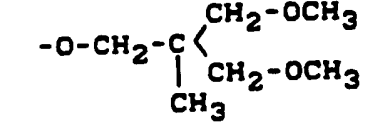
40

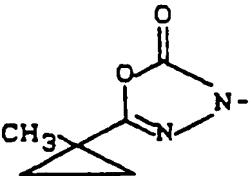
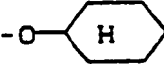
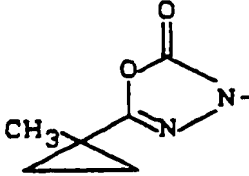
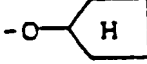
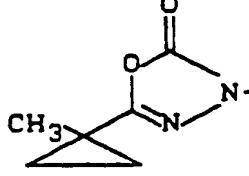
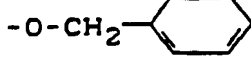
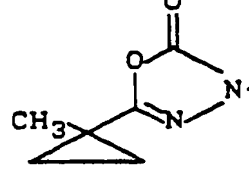
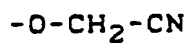
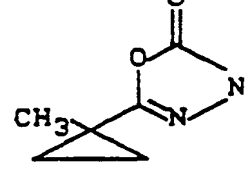
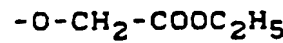
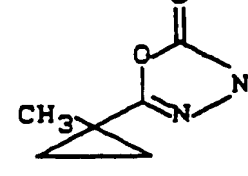
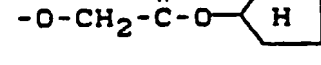
45

50

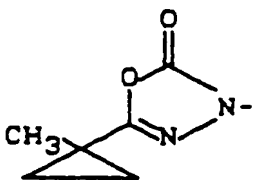
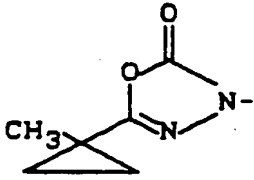
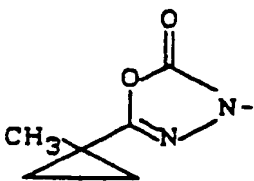

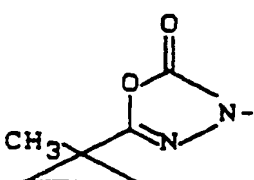

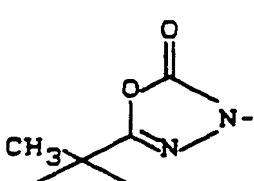

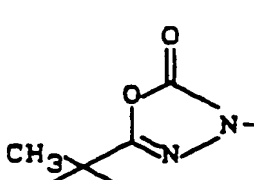
55

	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -C≡CH
10		H	-S-CH(CH ₃)-C≡CH
15		H	-S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
20		H	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		H	-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		H	-S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃

	Het	R ¹	R ²
5			
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		H	
40		H	
45		F	
50			
55			

Het	R ¹	R ²
<div>5</div> 	F	
<div>10</div> 	F	
<div>15</div> 	F	
<div>20</div> 	F	
<div>25</div> 	F	
<div>30</div> 	F	

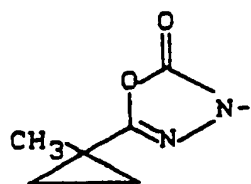
	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
15		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$
20		F	$-O-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
25		F	$-O-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
30		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$
35		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
40			
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	$-O-CH_2-CH \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$
15		H	$-S-CH_2-C \begin{cases} CH_2-OCH_3 \\ CH_2-OCH_3 \\ CH_3 \end{cases}$
20		H	$-S-$ 
25		H	$-S-$ 
30		H	$-S-CH_2-$ 
35		H	$-S-CH_2-CN$
40			
45			
50			
55			

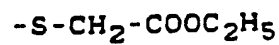
Het

R¹R²

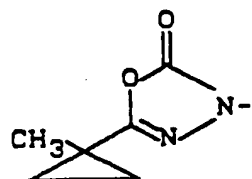
5



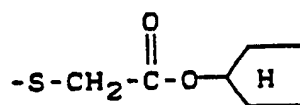
H



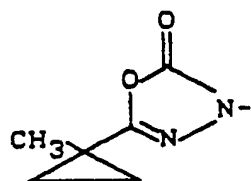
10



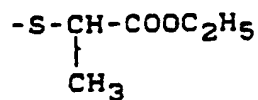
H



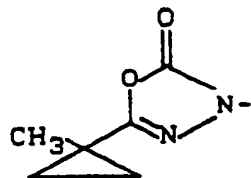
15



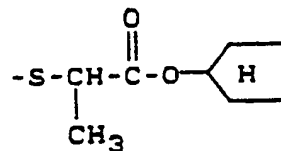
H



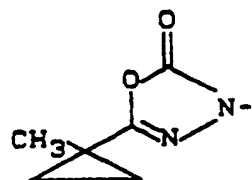
25



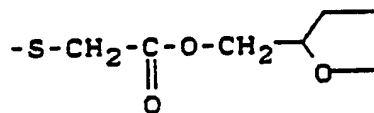
H



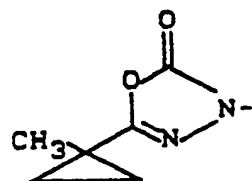
30



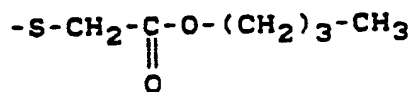
H



35



H

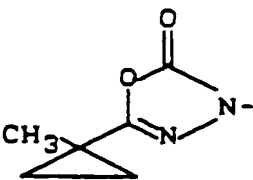
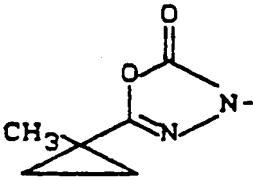
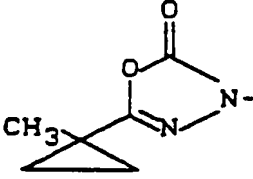
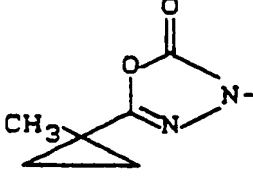
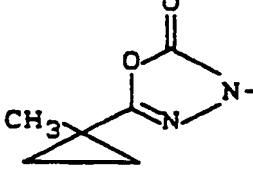
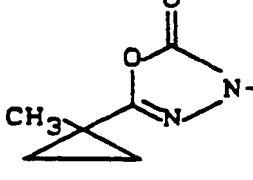


40

45

50

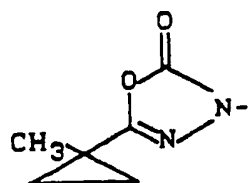
55

	Het	R ¹	R ²
5			
10		H	$-S-CH(CN)CH_3$
15		H	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_3$
20		H	$-S-CH_2-CH(OCH_3)_2$
25			
30		F	$-OCH_3$
35		F	$-OC_2H_5$
40			
45		F	$-O-CH(CH_3)_2$
50			
55			

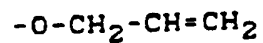
Het

R¹R²

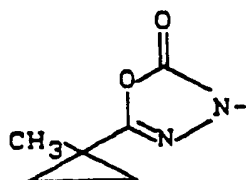
5



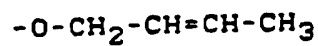
F



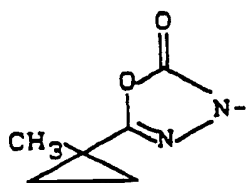
10



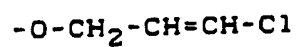
F



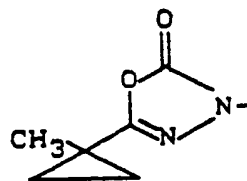
15



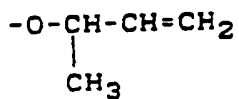
F



20

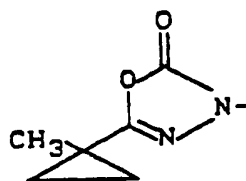


F

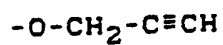


25

30

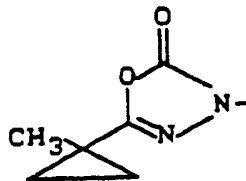


F

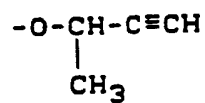


35

40



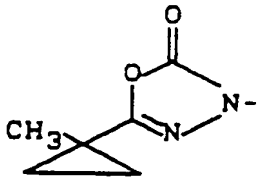
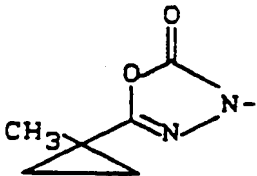
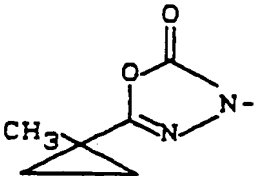
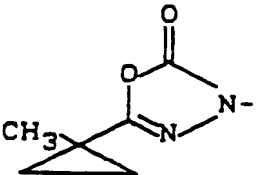
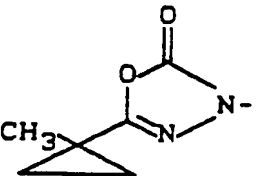

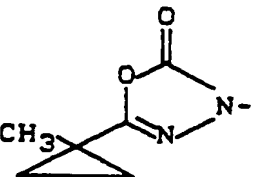
F

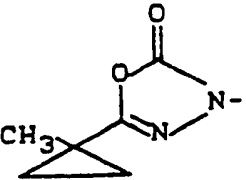
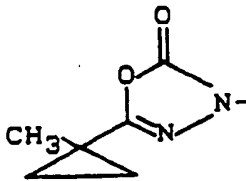
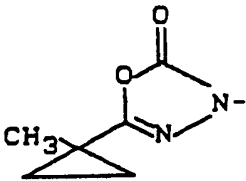
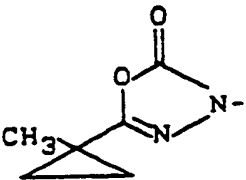
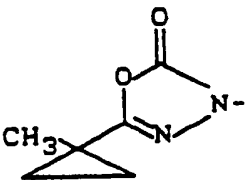
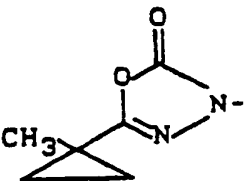


45

50

55

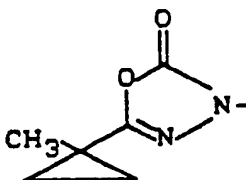
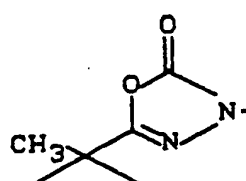
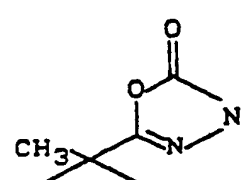
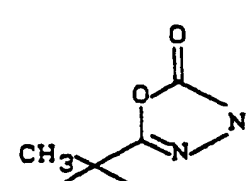
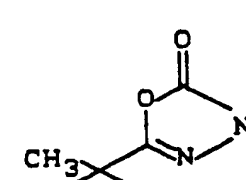
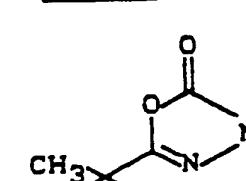
Het	R ¹	R ²
<div>5</div> 	F	<div>10</div> $\text{-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
<div>15</div> 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
<div>20</div> 	F	<div>25</div> $\text{-O-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
<div>30</div> 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-OCH}_3$
<div>35</div> 	F	<div>40</div> $\text{-O-CH}_2\text{-}$ 
<div>45</div> 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-OC}_2\text{H}_5$

	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
15		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		F	-O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
25			
30		F	-O-CH(CH ₃)-C(=O)-CH ₃
35		F	-SCH ₃
40			
45		F	-SC ₂ H ₅

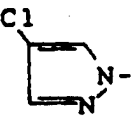
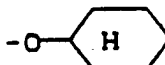
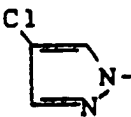
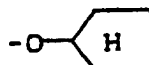
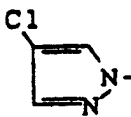
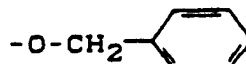
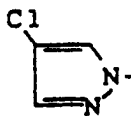
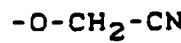
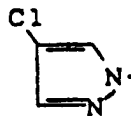
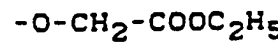
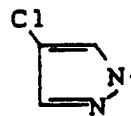
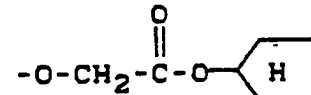
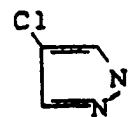
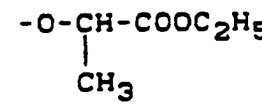

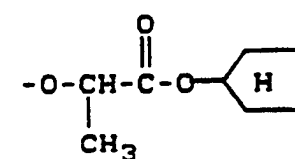
50

55

	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	-S-CH(CH ₃) ₂
15		F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
20		F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
25		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		F	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
40		F	-S-CH ₂ -C≡CH
45		F	-S-CH ₂ -C≡CH
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{CH}$
15		F	$-S-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
20		F	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
25		F	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
30		F	$-S-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$
35		F	$-S-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
40			
45			
50			
55			

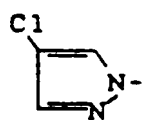
	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	$\text{-S-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-OC}_2\text{H}_5$
15		F	$\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$
20		F	$\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
25			
30		F	$\text{-S-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-CH}_3$
35		F	$\text{-S-}\overset{\text{O}}{\parallel}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-C-CH}_3$
40		F	$\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-OCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	

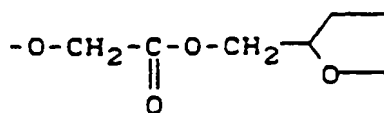
Het

R¹R²

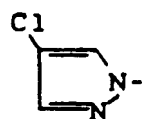
5



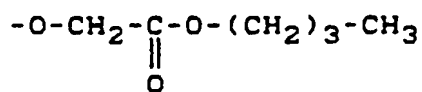
F



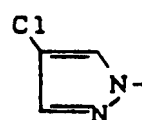
10



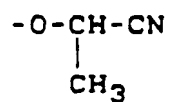
F



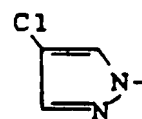
15



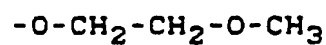
F



20



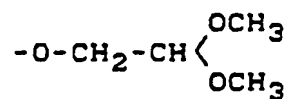
F



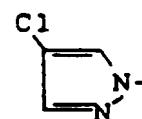
25



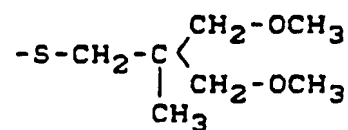
F



30



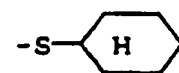
F



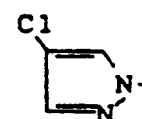
35



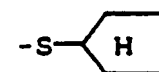
F



40



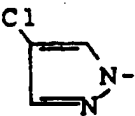

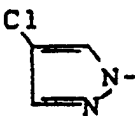
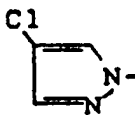
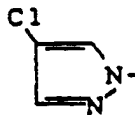

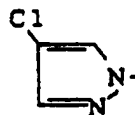
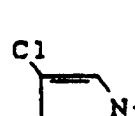



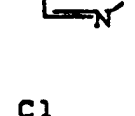
F

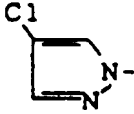
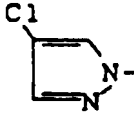
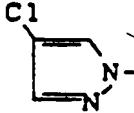
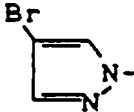
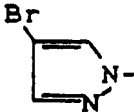
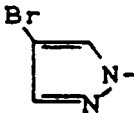
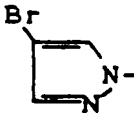
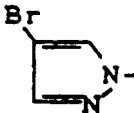


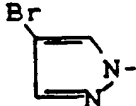
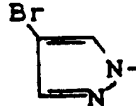
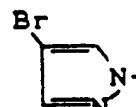
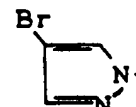

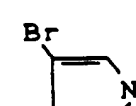

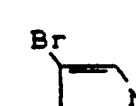
45

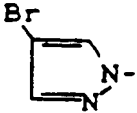
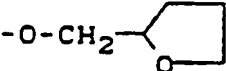
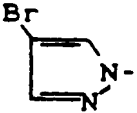
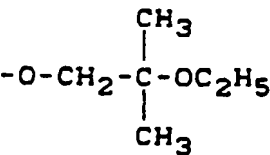
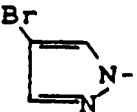

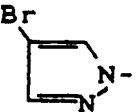
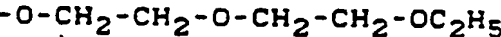
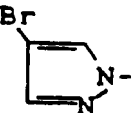
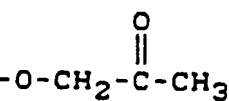
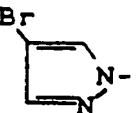
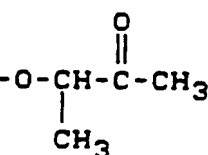
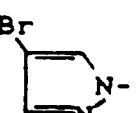

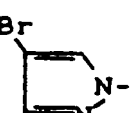

50

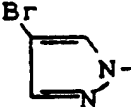

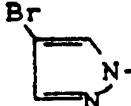

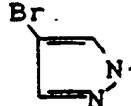


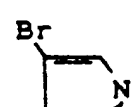
55

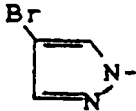
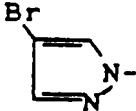
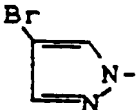
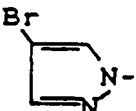

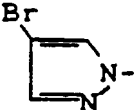
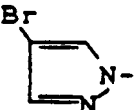
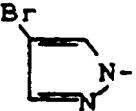
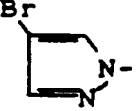
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-$ 
10		F	$-S-CH_2-CN$
15		F	$-S-CH_2-COOC_2H_5$
20		F	$-S-CH_2-C(=O)-O-$ 
25		F	$-S-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-COOC_2H_5$
30		F	$-S-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C(=O)-O-$ 
35		F	$-S-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 
40		F	$-S-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_3-CH_3$
45			
50			
55			

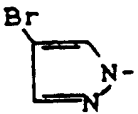
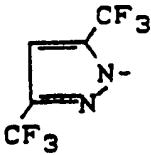
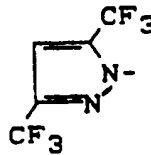
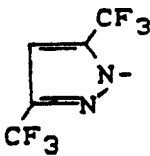
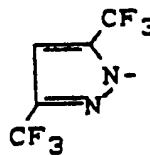
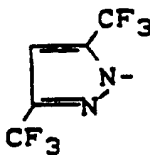
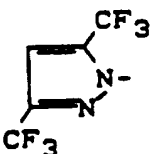
	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH(CN)-CH_3
10		F	$\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$
15		F	$\text{-S-CH}_2\text{-CH(OCH}_3)_2$
20		F	-OCH_3
25		F	$\text{-OC}_2\text{H}_5$
30		F	$\text{-O-CH(CH}_3)_2$
35		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$
40		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-CH=CH-Cl$
10		F	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2$
15		F	$-O-CH_2-C\equiv CH$
20		F	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C\equiv CH$
25		F	$-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$
30		F	$-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
35		F	$-O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OC_2H_5$
40		F	$-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-OCH_3$
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH(CH ₃) ₂
10		F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
15		F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
20		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
25		F	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
30		F	-S-CH ₂ -C≡CH
35		F	-S-CH(CH ₃)-C≡CH
40		F	-S-CH ₂ -C≡C-CH ₃

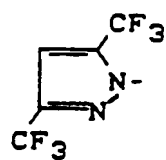
	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F	-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F	-S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
20		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O- 
25		F	-S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
30		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
35		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		F	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$\text{-S-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-CH}_3$
10		F	$\text{-O-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{-OCH}_3\text{)}_2$
15		F	$\text{-O-C}_6\text{H}_{11}$
20		F	$\text{-O-C}_6\text{H}_9$
25		F	$\text{-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
30		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CN}$
35		F	$\text{-O-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$
40			
45			
50			
55			

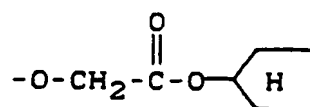
Het

R¹R²

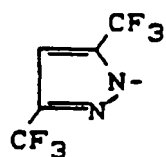
5



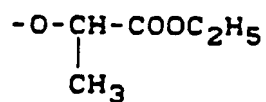
F



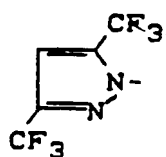
10



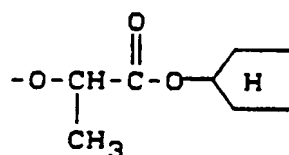
F



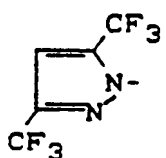
15



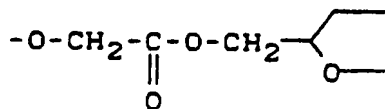
F



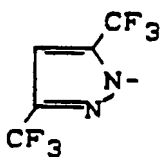
20



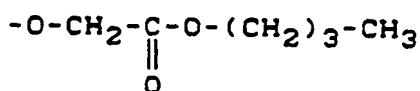
F



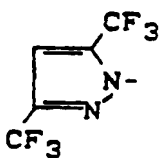
25



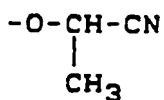
F



30

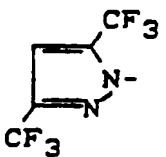


F



35

40



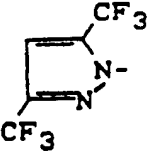
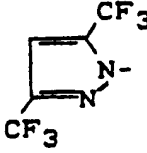
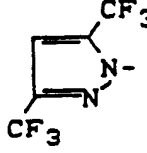

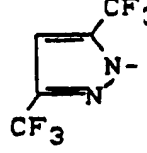

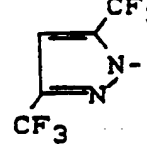

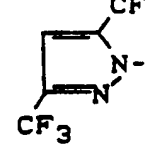
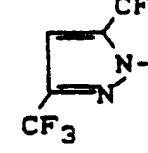
F



45

50

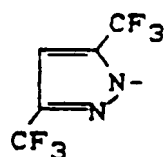
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-CH \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$
10		F	$-S-CH_2-C \begin{cases} CH_2-OCH_3 \\ CH_2-OCH_3 \end{cases}$ CH ₃
15		F	$-S-$ 
20		F	$-S-$ 
25		F	$-S-CH_2-$ 
30		F	$-S-CH_2-CN$
35		F	$-S-CH_2-COOC_2H_5$
40			
45			
50			
55			

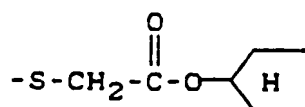
Het

R¹R²

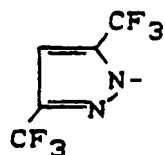
5



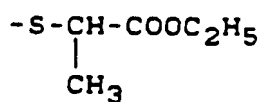
F



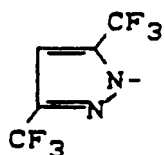
10



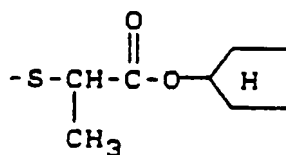
F



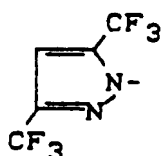
15



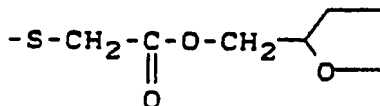
F



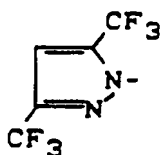
20



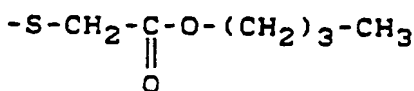
F



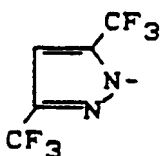
25



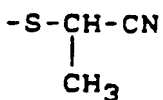
F



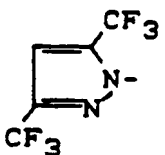
30



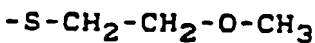
F



35



F

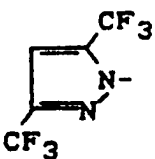
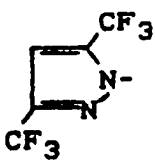
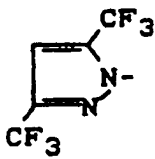
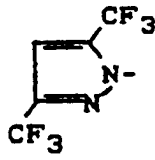
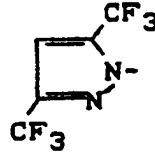
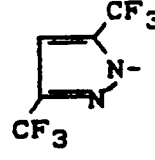
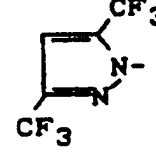


40

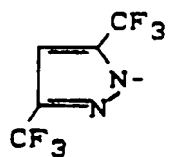
45

50

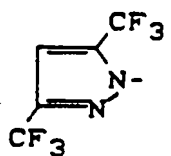
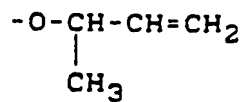
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-CH \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$
10		H	$-OCH_3$
15		H	$-OC_2H_5$
20		H	$-O-CH(CH_3)_2$
25		H	$-O-CH_2-CH=CH_2$
30		H	$-O-CH_2-CH=CH-CH_3$
35		H	$-O-CH_2-CH_2-Cl$
40			
45			
50			
55			

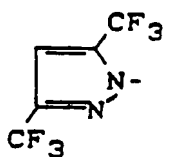
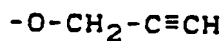
Het

R¹R²

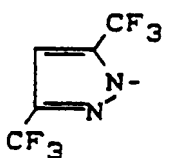
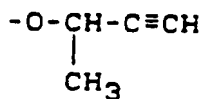
H



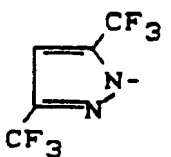
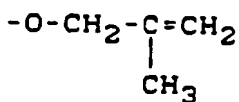
H



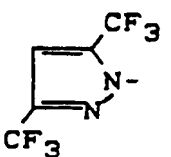
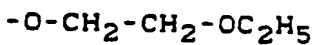
H



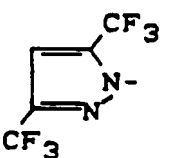
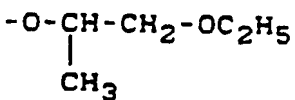
H



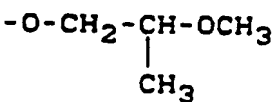
H

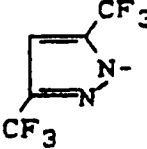
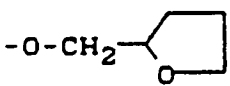
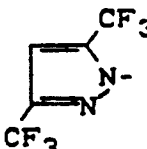
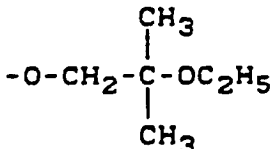
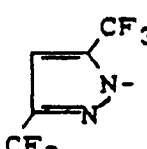

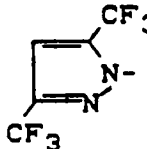
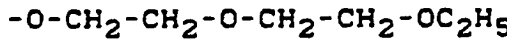
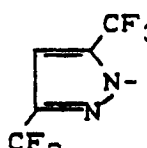

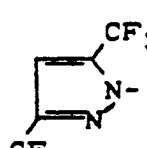
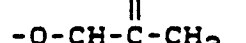
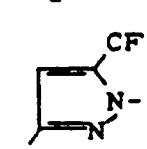

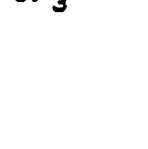





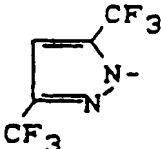
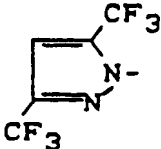
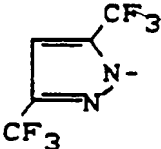
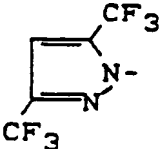
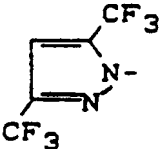
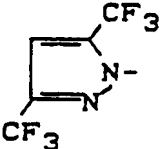
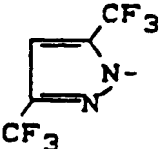
H

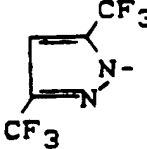
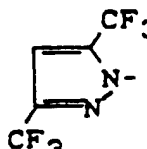
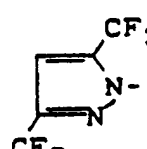
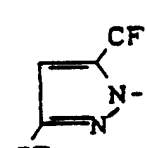
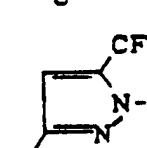
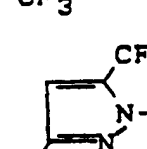
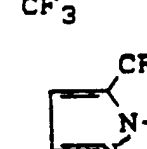
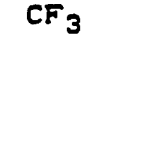



H



	Het	R ¹	R ²
5		H	
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		H	
40		H	
45		H	
50			
55			

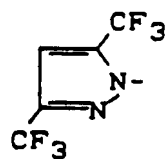
Het	R ¹	R ²
<div>5</div> 	H	-SC ₂ H ₅
<div>10</div> 	H	-S-CH(CH ₃) ₂
<div>15</div> 	H	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
<div>20</div> 	H	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
<div>25</div> 	H	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
<div>30</div> 	H	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
<div>35</div> 	H	-S-CH ₂ -C≡CH

	Het	R ¹	R ²
5		H	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{CH}$
10		H	$-S-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
15		H	$-S-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
20		H	$-S-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
25		H	$-S-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$
30		H	$-S-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$
35		H	$-S-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
40		H	$-S-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$
45		H	$-S-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
50			
55			

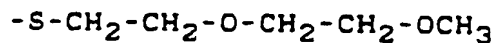
Het

R¹R²

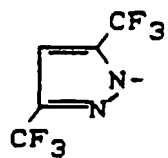
5



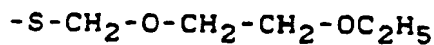
H



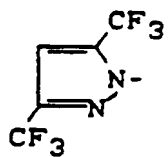
10



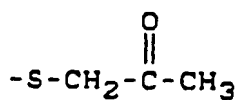
H



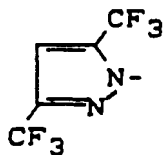
15



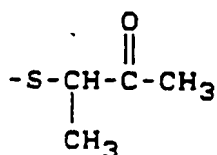
H



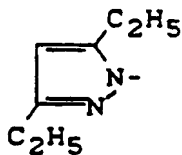
20



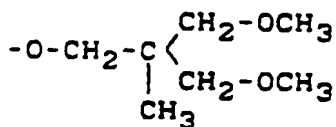
H



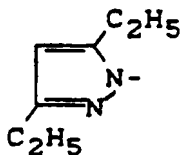
25



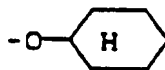
F



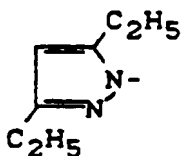
30



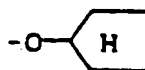
F



35



F

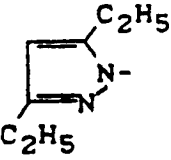

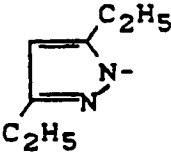
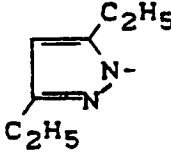
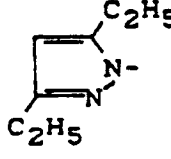

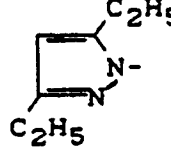
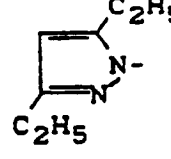

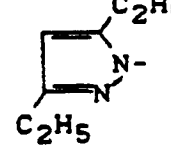



40

45

50

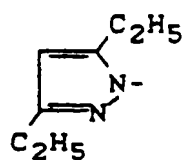
55

	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	$-O-CH_2-$ 
15		F	$-O-CH_2-CN$
20		F	$-O-CH_2-COOC_2H_5$
25		F	$-O-CH_2-C(=O)-O-$ 
30		F	$-O-CH(CH_3)-COOC_2H_5$
35		F	$-O-CH(CH_3)-C(=O)-O-$ 
40			
45		F	$-O-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 
50			
55			

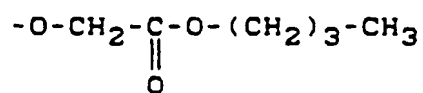
Het

R¹R²

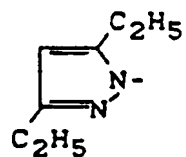
5



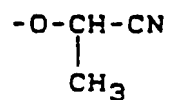
F



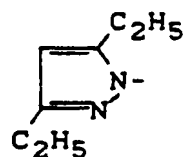
10



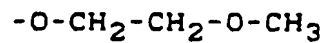
F



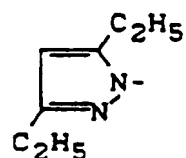
15



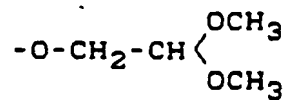
F



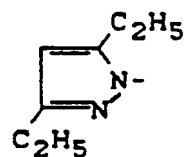
20



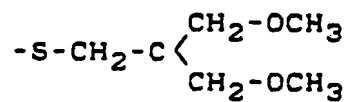
F



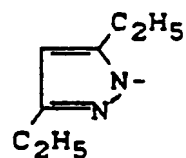
25



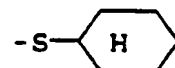
H



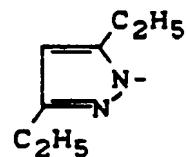
30



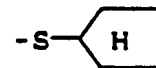
H



35



H

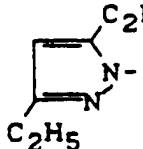

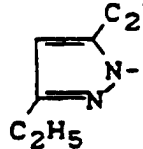
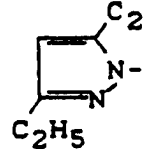
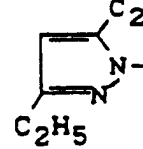

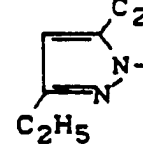
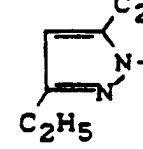

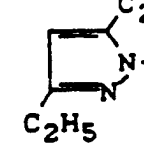



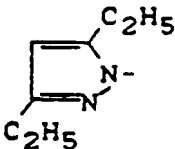
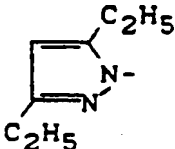
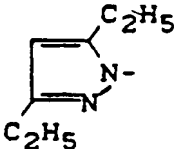
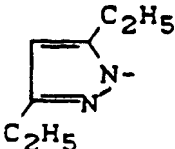
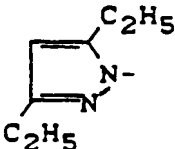
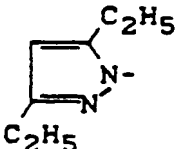
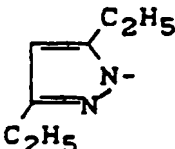
40

45

50

55

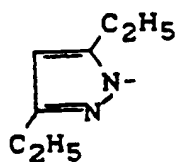
	Het	R ¹	R ²
5		H	$-S-CH_2-$ 
10		H	$-S-CH_2-CN$
15		H	$-S-CH_2-COOC_2H_5$
20		H	$-S-CH_2-C(=O)-O-$ 
25		H	$-S-CH(CH_3)-COOC_2H_5$
30		H	$-S-CH(CH_3)-C(=O)-O-$ 
35		H	$-S-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 
40			
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²
	H	$-S-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-(CH_2)_3-CH_3$
	H	$-S-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-CN$
	H	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_3$
	H	$-S-CH_2-CH \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$
	F	$-OCH_3$
	F	$-OC_2H_5$
	F	$-O-CH(CH_3)_2$

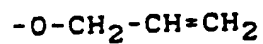
Het

R¹R²

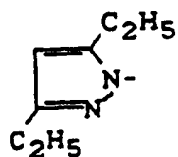
5



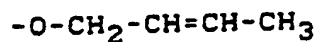
F



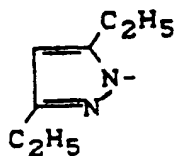
10



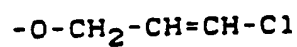
F



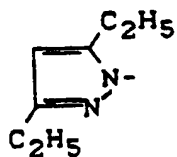
15



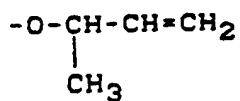
F



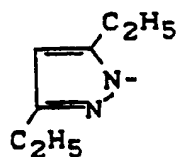
20



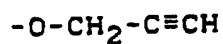
F



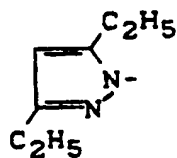
25



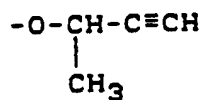
F



30

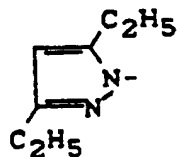


F

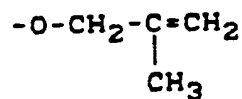


35

40



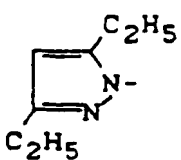
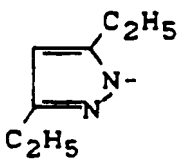
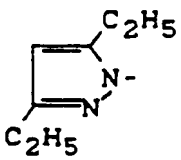
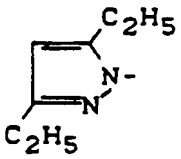

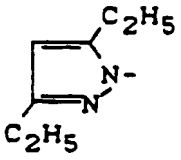
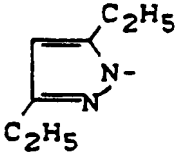
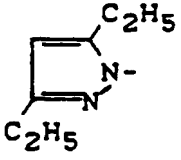
F

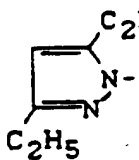
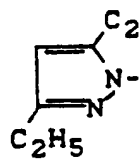
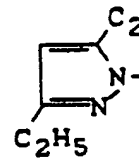
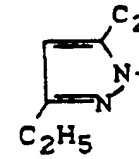
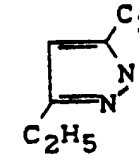
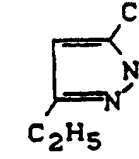
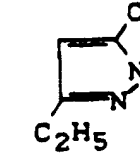


45

50

55

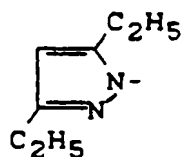
	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F	-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		F	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
25		F	-O-CH ₂ - 
30		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
35		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-C(=O)-CH_3$
10		F	$-O-CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
15		H	$-SCH_3$
20		H	$-SC_2H_5$
25		H	$-S-CH(CH_3)_2$
30		H	$-S-CH_2-CH=CH_2$
35		H	$-S-CH_2-CH=CH-Cl$
40			
45			
50			
55			

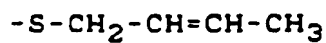
Het

R¹R²

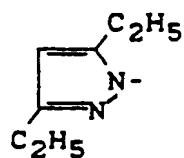
5



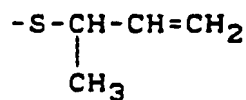
H



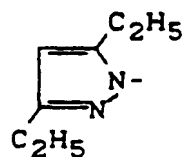
10



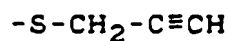
H



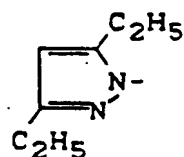
15



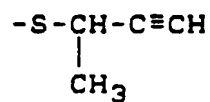
H



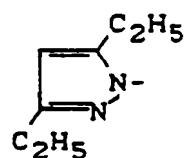
20



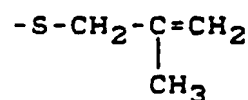
H



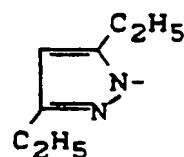
25



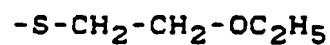
H



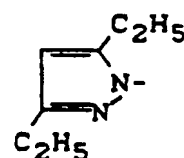
30



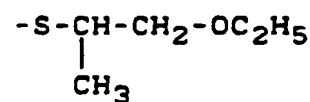
H



35



H



40

45

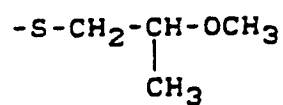
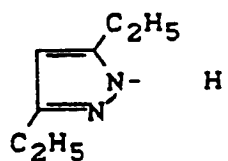
50

55

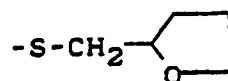
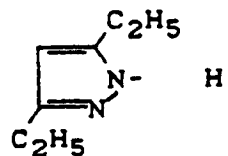
Het

R¹R²

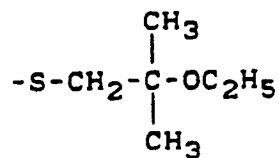
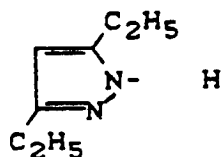
5



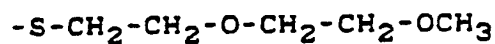
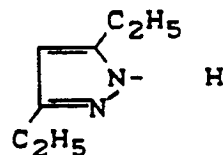
10



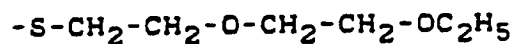
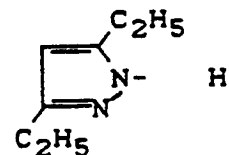
15



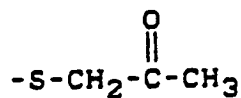
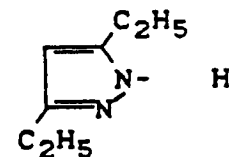
20



25

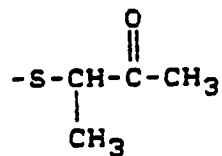
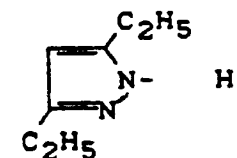


30



35

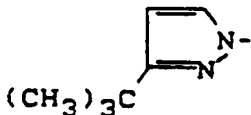
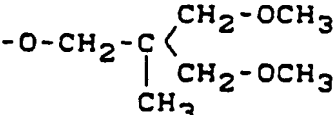
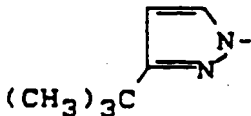
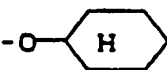
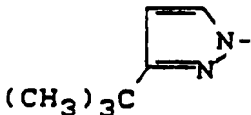
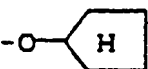
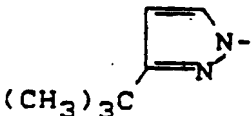
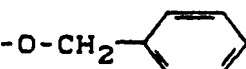
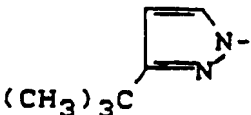

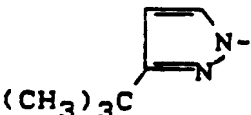

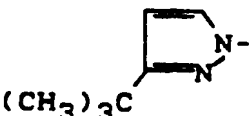
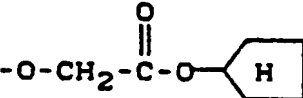
40


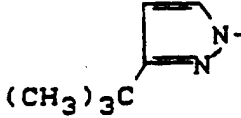

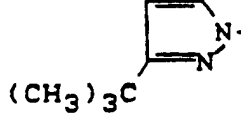

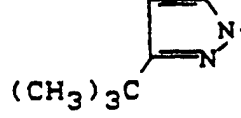
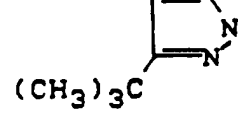
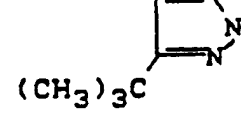
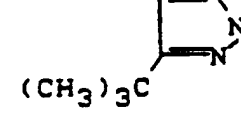


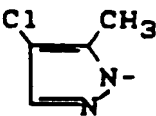
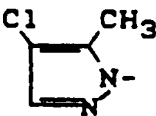
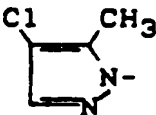
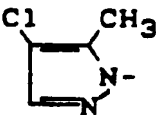
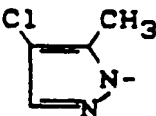


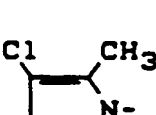
45

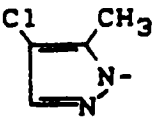
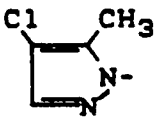
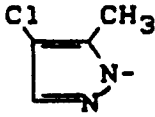
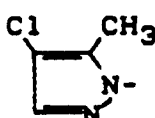
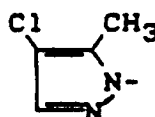
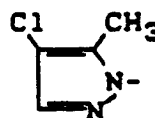
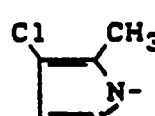
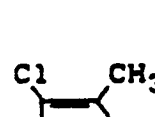

50

55

Het	R ¹	R ²
<div>5</div> <div>10</div> 	F	
<div>15</div> 	F	
<div>20</div> 	F	
<div>25</div> 	F	
<div>30</div> 	F	
<div>35</div> <div>40</div> 	F	
<div>45</div> 	F	

Het	R ¹	R ²
<div>5</div> 	F	$\begin{array}{c} \text{-O-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<div>10</div> 	F	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-O-CH-C-O-} \end{array}$ 
<div>15</div> 	F	$\begin{array}{c} \text{-O-CH}_2\text{-C-O-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{O} \end{array}$ 
<div>20</div> 	F	$\begin{array}{c} \text{-O-CH}_2\text{-C-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
<div>25</div> 	F	$\begin{array}{c} \text{-O-CH-CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<div>30</div> 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$
<div>35</div> 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

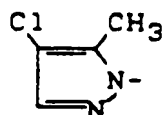
	Het	R ¹	R ²
5		F	-OCH ₃
10		F	-OC ₂ H ₅
15		F	-O-CH(CH ₃) ₂
20		F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
25		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
35		F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
40		F	-O-CH ₂ -C≡CH
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{CH}$
10		F	$-O-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
15		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
20		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$
25		F	$-O-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$
30		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{OCH}_3$
35		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{OCH}_3$
40		F	$-O-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{OC}_2\text{H}_5$
45		F	$-O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$

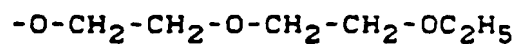
Het

R¹R²

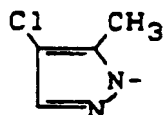
5



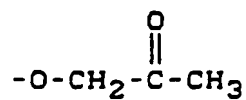
F



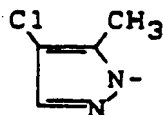
10



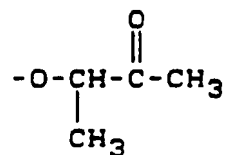
F



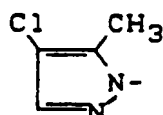
15



F



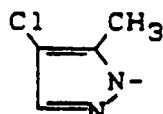
20



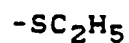
F



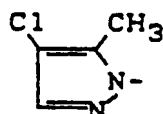
25



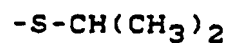
F



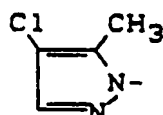
30



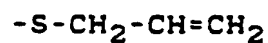
F



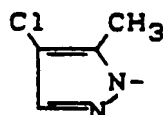
35



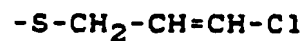
F



40



F



45

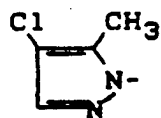
50

55

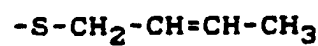
Het

R¹R²

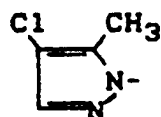
5



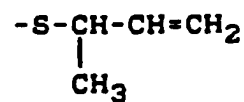
F



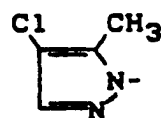
10



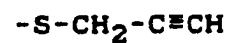
F



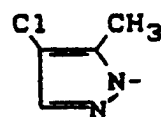
15



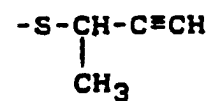
F



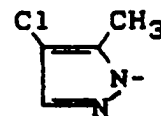
20



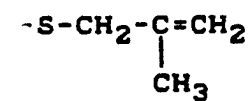
F



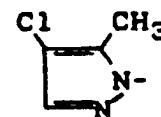
25



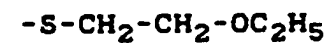
F



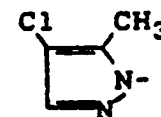
30



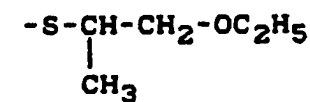
F



35



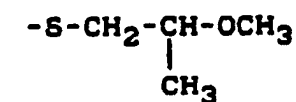
F



40



F



45

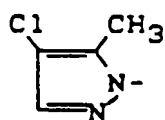
50

55

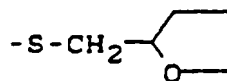
Het

R¹R²

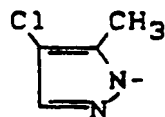
5



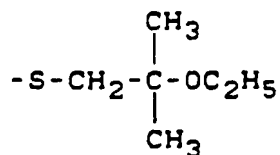
F



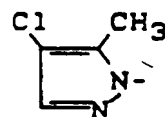
10



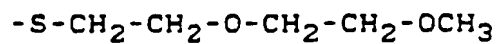
F



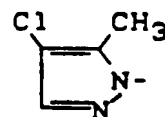
15



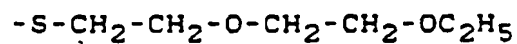
F



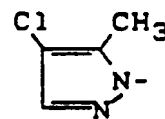
20



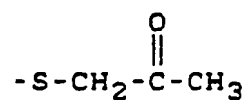
F



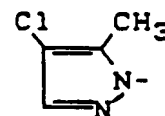
25



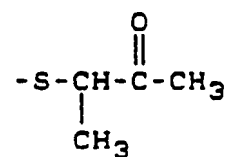
F



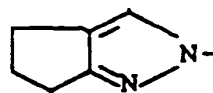
30



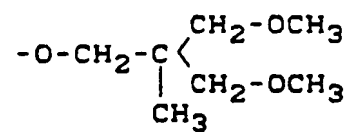
F



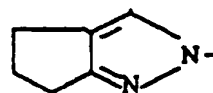
35



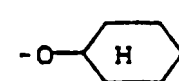
F



40



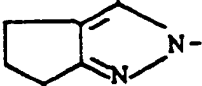
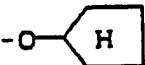
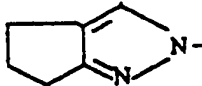
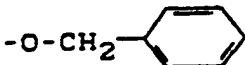
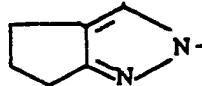

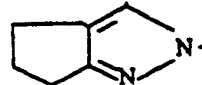

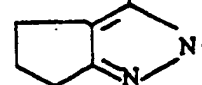
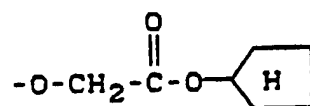
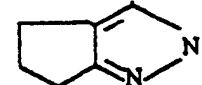
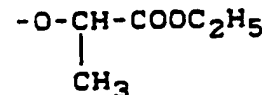
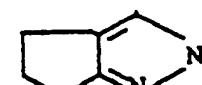
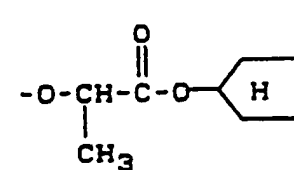
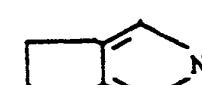
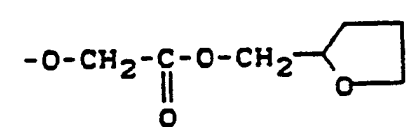
F



45

50

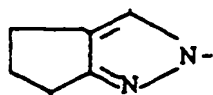
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45			
50			
55			

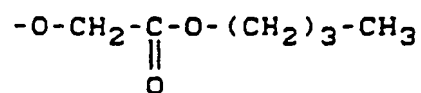
Het

R¹R²

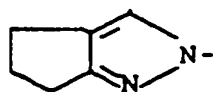
5



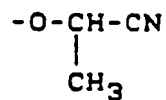
F



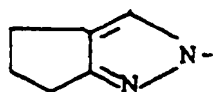
10



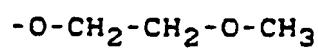
F



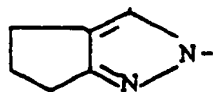
15



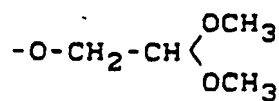
F



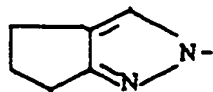
20



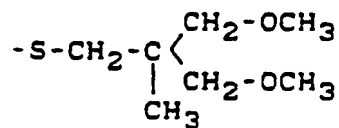
F



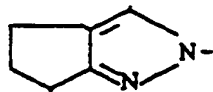
25



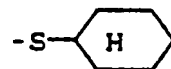
F



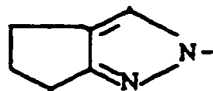
30



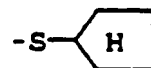
F



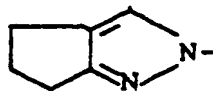
35



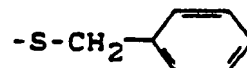
F



40



F



45

50

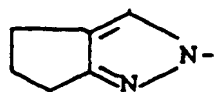
55

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -CN
10		F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
15		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-
20		F	-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
25		F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-
30		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -
35		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
40		F	-S-CH(CH ₃)-CN

Het

R¹R²

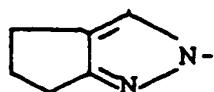
5



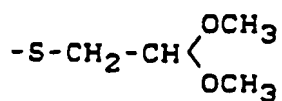
F



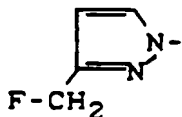
10



F



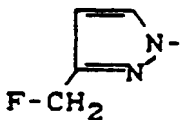
15



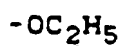
F



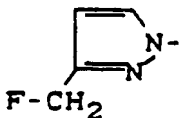
20



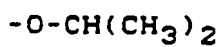
F



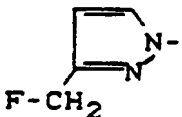
25



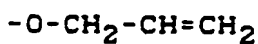
F



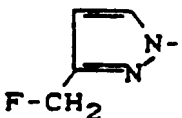
30



F



35



F



40

45

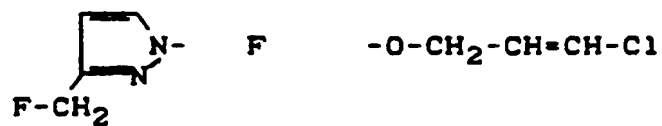
50

55

Het

R¹R²

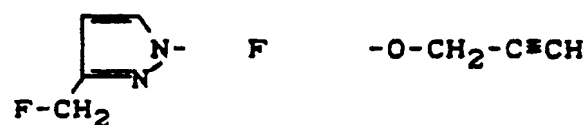
5



10



15



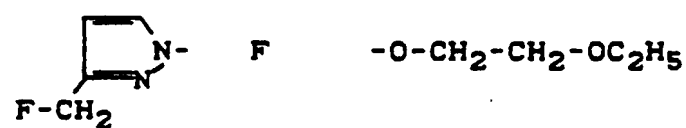
20



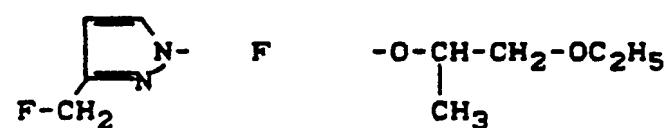
25



30



35



40

45

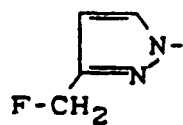
50

55

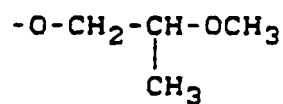
Het

R¹R²

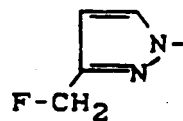
5



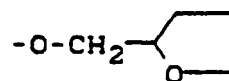
F



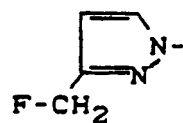
10



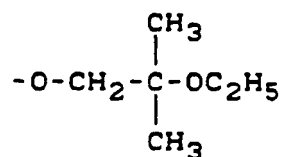
F



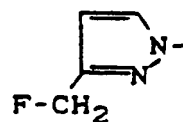
15



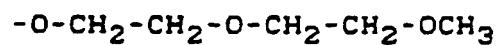
F



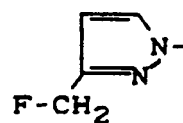
20



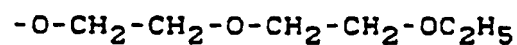
F



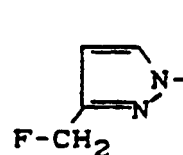
25



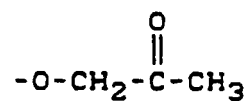
F



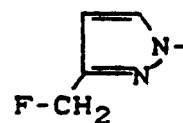
30



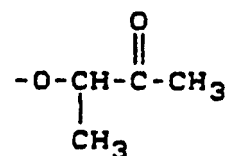
F



35



F



40

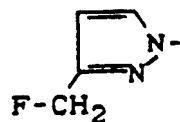
45

50

55

5

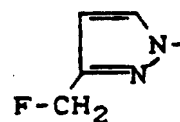
Het

R¹R²

F

-SCH₃

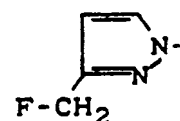
10



F

-SC₂H₅

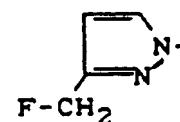
15



F

-S-CH(CH₃)₂

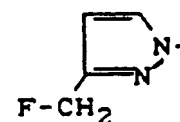
20



F

-S-CH₂-CH=CH₂

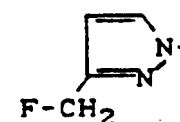
25



F

-S-CH₂-CH=CH-Cl

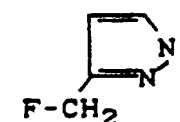
30



F

-S-CH₂-CH=CH-CH₃

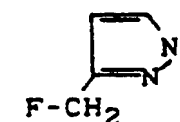
35



F

$$\begin{array}{c} \text{-S-CH-CH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

40



45

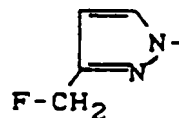
50

55

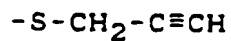
Het

R¹R²

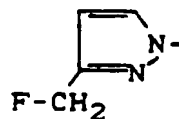
5



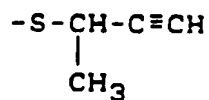
F



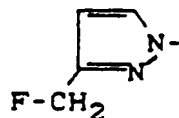
10



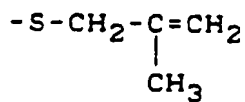
F



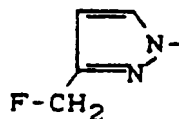
15



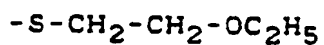
F



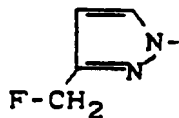
20



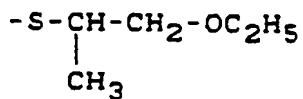
F



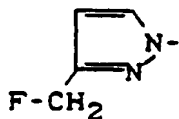
25



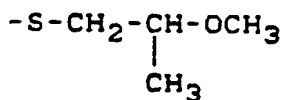
F



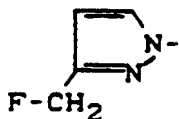
30



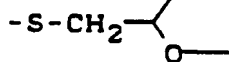
F



35



F



40

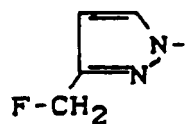
45

50

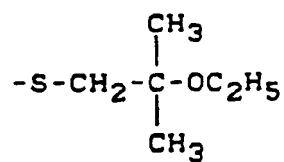
55

5

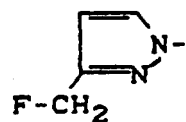
Het

R¹R²

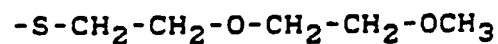
F



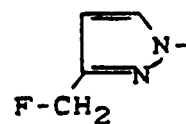
10



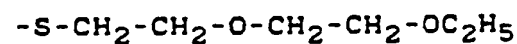
F



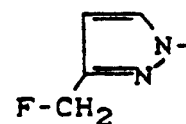
15



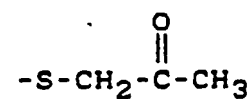
F



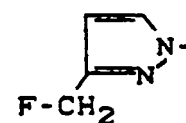
20



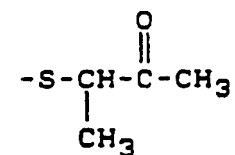
F



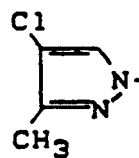
25



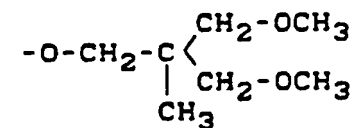
F



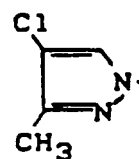
30



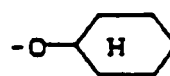
F



35



F



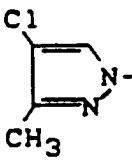
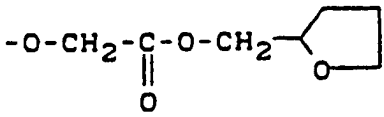
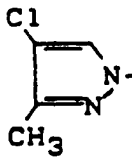
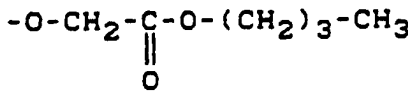
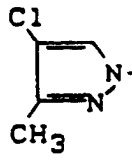
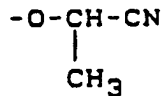
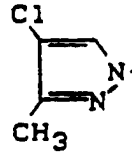
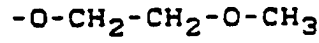
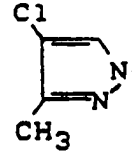
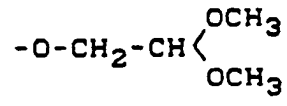
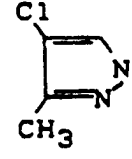
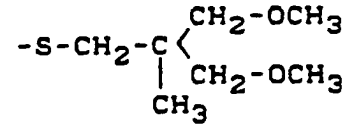
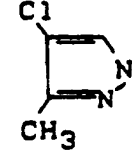
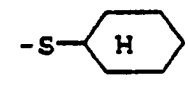
40

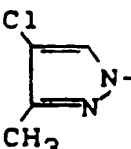
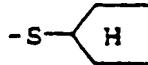
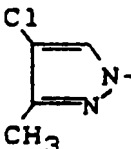
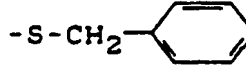
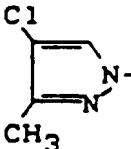
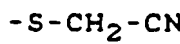
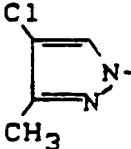
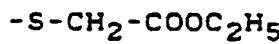
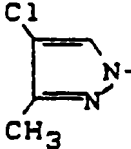
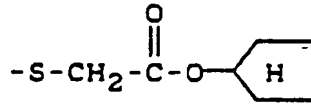
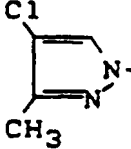
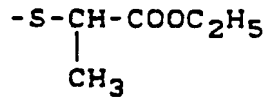
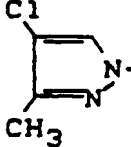
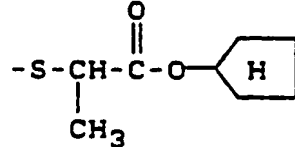
45

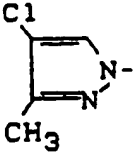

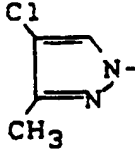
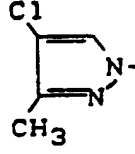
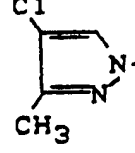
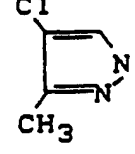
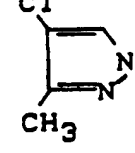
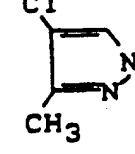
50

55

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45		F	

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40			
45			
50			
55			

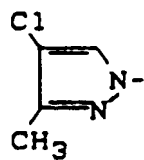
	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40			
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 
10		F	$-S-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_3-CH_3$
15		F	$-S-CH(CH_3)-CN$
20		F	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_3$
25		F	$-S-CH_2-CH \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$
30		F	$-OCH_3$
35		F	$-OC_2H_5$
40			
45			
50			
55			

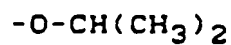
Het

R¹R²

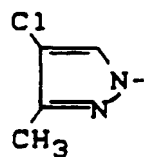
5



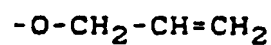
F



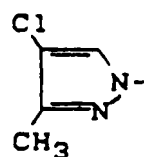
10



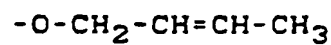
F



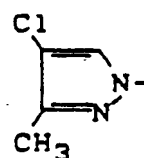
15



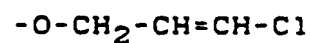
F



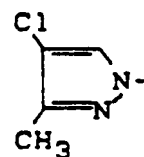
20



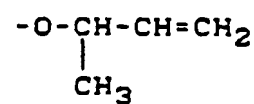
F



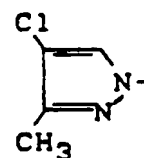
25



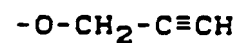
F



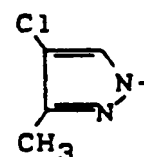
30



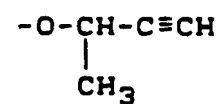
F



35



F

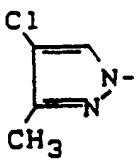
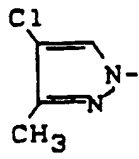
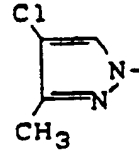
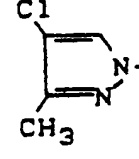
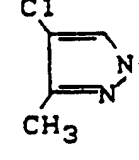

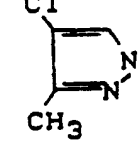
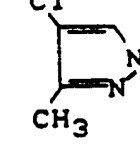


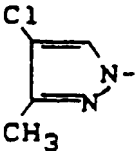
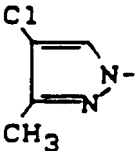
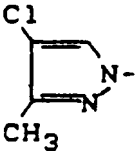
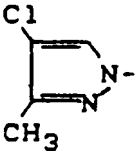
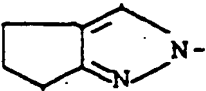
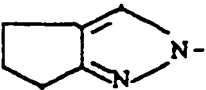
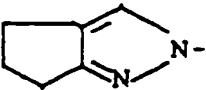
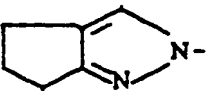
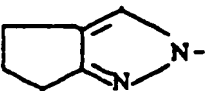
40

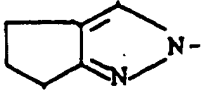
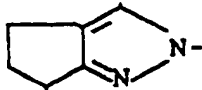
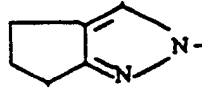
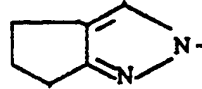
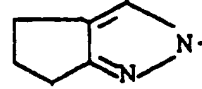
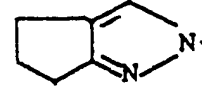
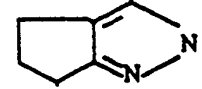
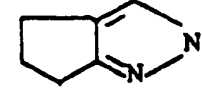
45

50

55

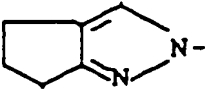

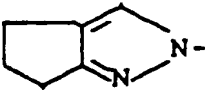
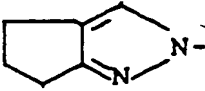
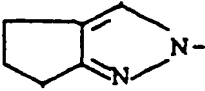
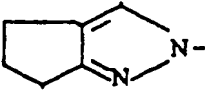
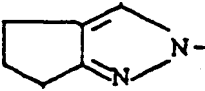
	Het	R ¹	R ²
5			
10		F	$-O-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{C}}=CH_2$
15		F	$-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
20		F	$-O-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-CH_2-OC_2H_5$
25		F	$-O-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{CH}}-OCH_3$
30		F	$-O-CH_2-$ 
35			
40		F	$-O-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\overset{ }{C}}}-OC_2H_5$
45		F	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
10		F	$-O-CH_2-C(=O)-CH_3$
15		F	$-O-CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
20		F	$-O-CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
25		F	$-SCH_3$
30		F	$-SC_2H_5$
35		F	$-S-CH(CH_3)_2$
40		F	$-S-CH_2-CH=CH_2$
45		F	$-S-CH_2-CH=CH-Cl$

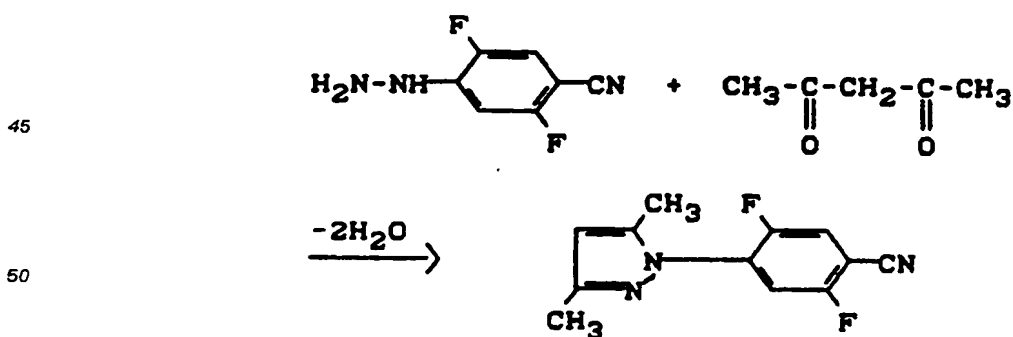
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-CH=CH-CH_3$
10		F	$-S-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2$
15		F	$-S-CH_2-C\equiv CH$
20		F	$-S-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C\equiv CH$
25			
30		F	$-S-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$
35		F	$-S-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
40		F	$-S-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OC_2H_5$
45		F	$-S-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-OCH_3$

50

55

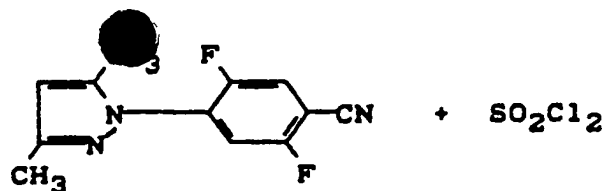
	Het	R ¹	R ²
5		F	$-S-CH_2-$ 
10		F	$-S-CH_2-C(CH_3)_2-OC_2H_5$
15		F	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$
20		F	$-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
25		F	$-S-CH_2-C(=O)-CH_3$
30		F	$-S-CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
35			

Verwendet man beispielsweise 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin und Acetylaceton als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:

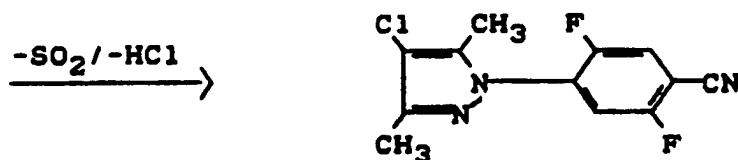


55 Verwendet man beispielsweise 4-(3,5-Dimethylpyrazol-1-yl)-2,5-difluorbenzonitril als Ausgangsverbindung und Sulfurylchlorid als Halogenierungsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:

5

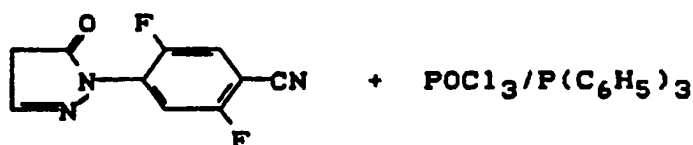


10



Verwendet man beispielsweise 1-(2,5-Difluor-4-cyanophenyl)-4H-pyrazol-5-on als Ausgangsverbindung und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Triphenylphosphin als Halogenierungsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstellen:

20



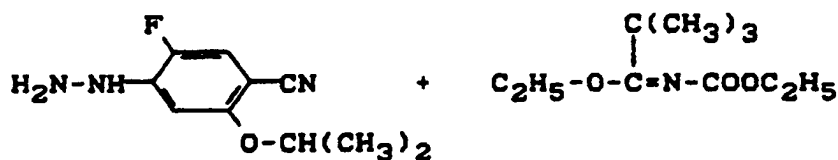
25



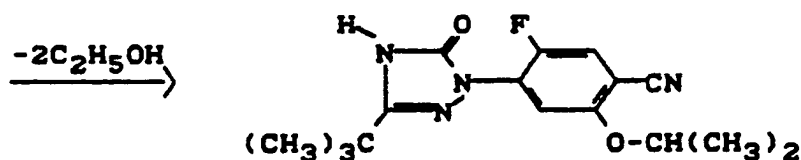
30

Verwendet man beispielsweise 4-Cyano-2-fluor-5-isopropoxyphenylhydrazin und N-Ethoxycarbonyl-2,2-dimethylpropanimidsäureethylester als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema darstellen:

35



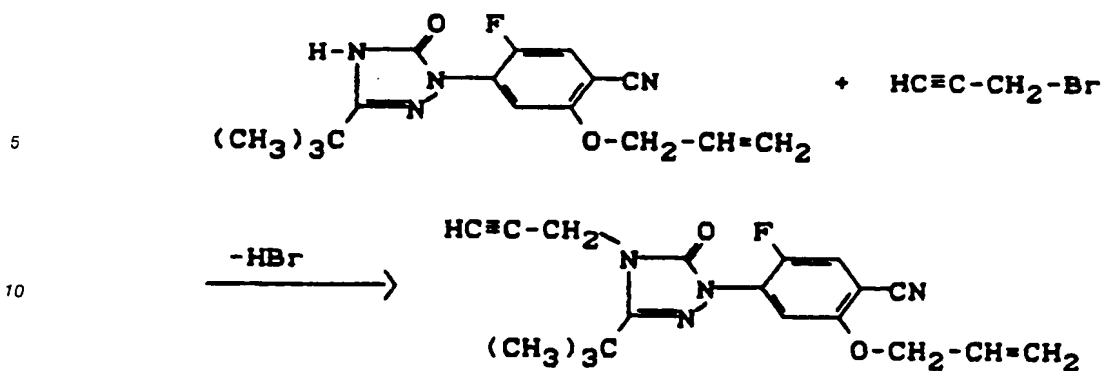
40



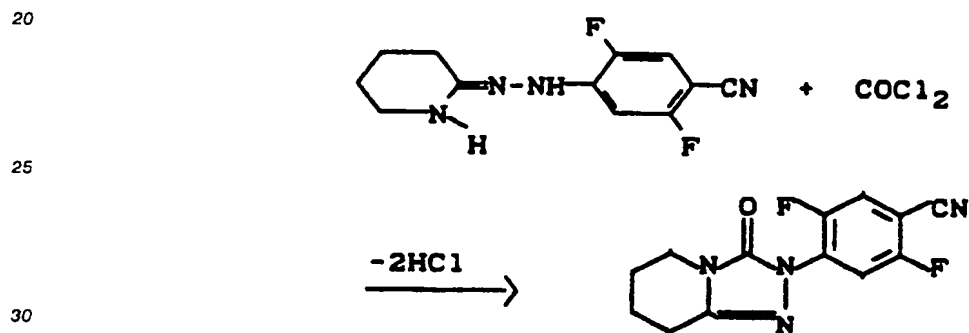
45

Verwendet man beispielsweise 1-(4-Cyano-2-fluor-5-allyloxyphenyl)-3-t-butyl-4H-1,2,4-triazolin-5-on und Propargylbromid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema darstellen:

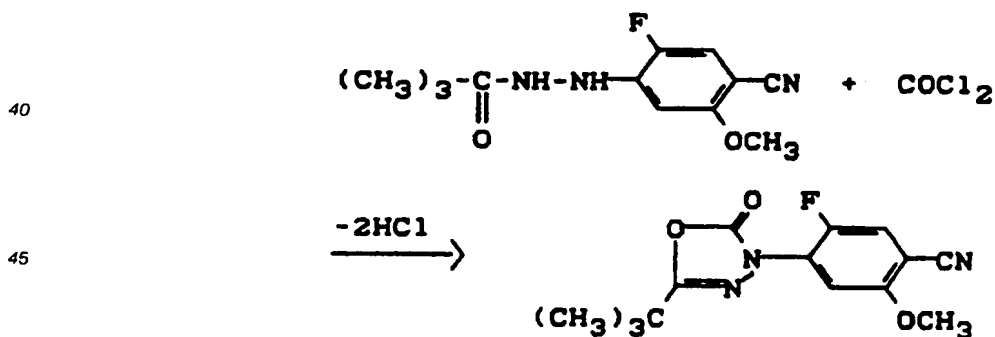
55



Verwendet man beispielsweise Piperidin-2-on-(2,5-difluor-4-cyanophenylhydrazon als Ausgangsverbindung, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema darstellen:

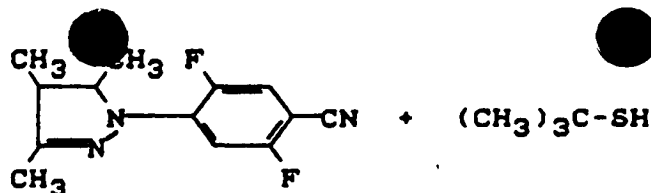


Verwendet man beispielsweise N-Pivaloyl-N'-(4-cyano-2-fluor-5-methoxyphenyl)-hydrazin als Ausgangsverbindung, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende Formelschema darstellen:

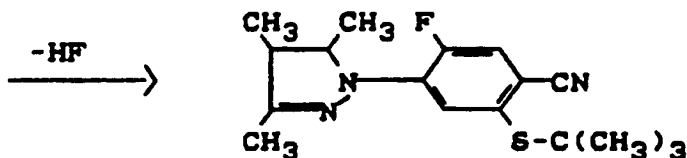


Verwendet man beispielsweise 4-(3,4,5-Trimethylpyrazol-1-yl)-2-fluorbenzonitril und t-Butylmercaptan als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-α) durch das folgende Formelschema darstellen:

5



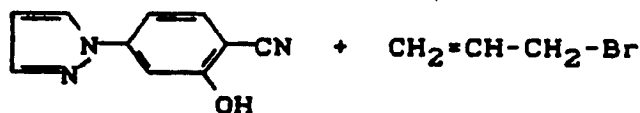
10



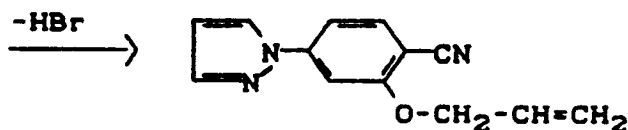
15

Verwendet man beispielsweise 4-(1-Pyrazolyl)-2-hydroxybenzonitril und Allylbromid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-β) durch das folgende Formelschema darstellen:

20



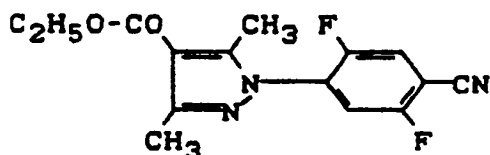
25



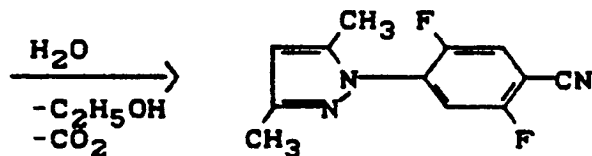
30

Verwendet man beispielsweise 4-(3,5-dimethyl-4-ethoxycarbonylpyrazol-1-yl)-2,5-difluorbenzonitril als Ausgangsverbindung, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema darstellen:

35



40



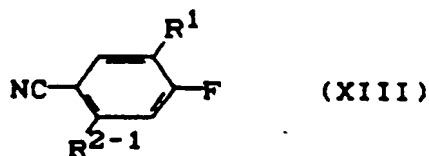
45

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (d) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Cyanophenylhydrazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II) sind noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Man erhält sie, wenn man 4-Fluorbenzonitrile der Formel (XIII),

55

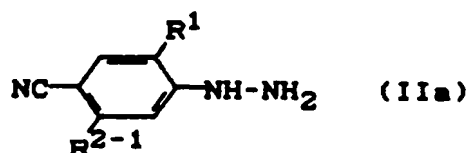


in welcher

R²-1 für Halogen steht und

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 20 °C und 130 °C umgesetzt und die so erhältlichen 4-Cyano-phenylhydrazine der Formel (IIa),



in welcher

R¹ und R²-1 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in einer nachfolgenden 2. Stufe mit Alkoholen oder Thiolen der Formel (IX),

R³-XH (IX)

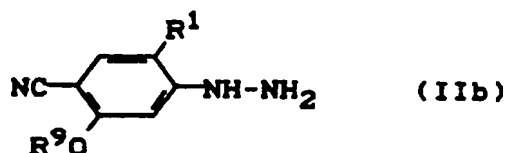
in welcher

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Acetonitril und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Natriumhydrid oder Kaliumhydroxid bei Temperaturen zwischen 0 °C und 80 °C umgesetzt.

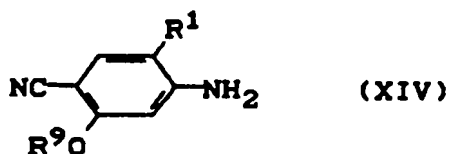
4-Cyanophenylhydrazine der Formel (IIb),



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht, erhält man alternativ auch, wenn man 4-Aminobenzonitrile der Formel (XIV),



in welcher

R¹ und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst in üblicher Art und Weise mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure wie beispielsweise Salzsäure diazotiert und anschließend ebenfalls in allgemein üblicher Art und Weise mit einem Reduktionsmittel wie beispielsweise Zinn(II)chlorid reduziert.

4-Fluorbenzonitrile der Formel (XIII) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren

(vgl. z.B. EP 191 185; US 3 127; DE 2 104 312; J. Heterocycl. Chem. 1373-1378 [1978]; DE 2 711 332; PCT Int Appl. WO87/7602; JP 56/79 660; Zh. org. Khim. 3, 1257-1259 [1967]; J. Chem. Res., Synop. 1984, 382-383; Collect. Czech. Chem. Commun. 49, 992-1000 [1984]; Collect. Czech. Chem. Commun. 42, 2001-2017 [1977]).

4-Aminobenzonitrile der Formel (XIV) sind ebenfalls bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. JP 46/3368; EP 100 172 oder EP 224 001).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten 1,3-Diketone sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) steht R^3 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R^{4-1} steht vorzugsweise für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl.

R^{5-1} steht vorzugsweise für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl.

1,3-Diketone der Formel (III) und Derivate dieser Diketone wie beispielsweise Enolether, Enolester, Ketale, Enoletherketale, Enamine oder β -Halogenvinylketone sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

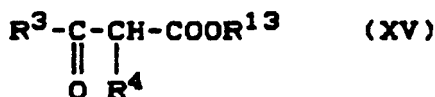
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten N-Aryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (Ij) allgemein definiert. In dieser Formel (Ij) stehen R^1 , R^2 und R^3 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R^{5-1} steht vorzugsweise für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Tri fluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl.

Die N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ij) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (h- α), (h- β) und (i).

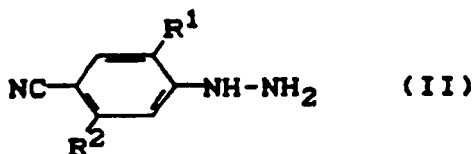
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten N-Aryl-pyrazolinone sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die N-Arylpyrazolinone der Formel (IV) sind noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Man erhält sie, wenn man β -Ketoester der Formel (XV),



in welcher

R^{13} für Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht und R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben, mit 4-Cyanophenylhydrazinen der Formel (II),



in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C umgesetzt.

β-Ketoester der Formel (XV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Iminocarbonester sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) steht R⁷ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

R¹⁰ und R¹¹ stehen vorzugsweise unabhängig voneinander jeweils für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Iminocarbonester der Formel (V) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. Chem. Ber. 119, 2444-2457 [1986]; Bull. chem. Soc. Jpn. 55, 3943-3944 [1982]; Chem. Lett. 1982, 1015-1016; Chem. Lett. 1978, 1403-1404; J. Amer. chem. Soc. 95, 3957-3963 [1973]; J. org. Chem. 36, 3251-3252 [1971]).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten N-Aryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (Id) allgemein definiert. In dieser Formel (Id) stehen R¹, R² und R⁷ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (d).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkylierungsmittel sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) steht R⁸⁻¹ vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Halogenalkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

R⁸⁻¹ steht insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils einfach, zweifach oder dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder t-Butyl, für Allyl, für n- oder i-Butenyl, für Chlorallyl, für Dichlorallyl, für Propargyl oder für Chlorpropargyl.

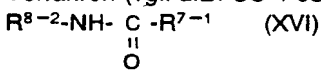
E¹ steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxysulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie beispielsweise Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

Die Alkylierungsmittel der Formel (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Amidrazone sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R⁷⁻¹ und R⁸⁻² stehen vorzugsweise gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für einen 1,3-Propandiylrest, einen 1,4-Butandiylrest oder einen 1,5-Pentandiylrest.

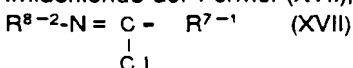
Die Amidrazone der Formel (VII) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. US 4 080 192 oder DE-OS 1 957 783), wenn man Lactame der Formel (XVI),



in welcher

R⁷⁻¹ und R⁸⁻² die oben angegebene Bedeutung haben,

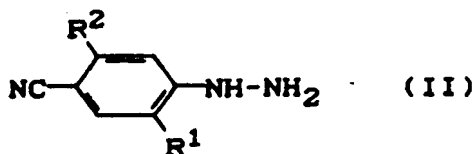
zunächst in einer 1. Stufe mit einem Halogenierungsmittel wie beispielsweise Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid oder Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol oder Dioxan und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Triethylamin oder Pyridin bei Temperaturen zwischen 0 °C und 50 °C umgesetzt und anschließend die so erhältlichen Imidchloride der Formel (XVII),



in welcher

R⁷⁻¹ und R⁸⁻² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit 4-Cyanophenylhydrazin der Formel (II),



10 in welcher

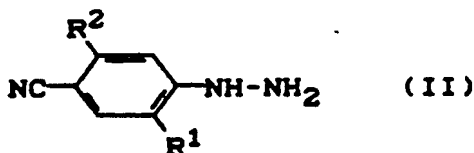
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Triethylamin oder Pyridin bei Temperaturen zwischen 0 °C und 80 °C umgesetzt.

15 Lactame der Formel (XVI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Phenylhydrazide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen R¹, R² und R⁶ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

20 Die Phenylhydrazide der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt.

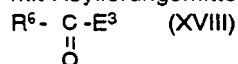
Man erhält sie, wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



30 in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Acylierungsmitteln der Formel (XVIII),



35 in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat und

E³ für eine Elektronenanziehende Abgangsgruppe, vorzugsweise für Halogen oder für einen Rest R⁶-C(=O)-O-

steht, wobei R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat und insbesondere für Chlor steht,

40 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Triethylamin bei Temperaturen zwischen -20 °C und +60 °C umgesetzt.

Acylierungsmittel der Formel (XVIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-α) als Ausgangsstoffe benötigten N-Aryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (Ik) allgemein definiert. In dieser Formel (Ik) stehen R¹, R³, R⁴ und R⁵ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R²⁻¹ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor.

Die N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) oder (i).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-α) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkohole oder Thiole sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) stehen R³ und X vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

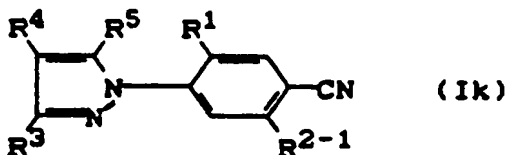
55 Die Alkohole und Thiole der Formel (IX) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-β) als Ausgangsstoffe benötigten (Thio)-Phenolderivate sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel (X) stehen R¹, R³, R⁴, R⁵ und

X vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

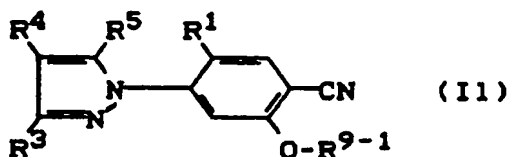
Die (Thio)Phenolderivate der Formel (X) sind noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Man erhält sie entweder wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik),



in welcher

R²⁻¹ für Halogen, insbesondere für Fluor steht und R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben, mit Natriumhydrogensulfid gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder deren Gemische mit Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumcarbonat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Stickstoff- oder Argonschutzgasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 0 °C und 50 °C umgesetzt oder wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (II),



in welcher

R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben und R⁹⁻¹ für Allyl oder für Benzyl steht,

mit üblichen Reduktionsmitteln, wie beispielsweise molekularem Wasserstoff in Gegenwart eines üblichen Hydrierkatalysators, wie Trimethylsilyliodid oder wie Tris-Triphenylphosphin-Rhodiumchlorid gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol oder Dichlormethan und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Diazabicyclooctan (DABCO) bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C umgesetzt.

N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) oder (i).

N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (II) sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (i).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-β) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkylierungsmittel sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel (XI) steht R⁹ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

E² steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxy sulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie beispielsweise Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

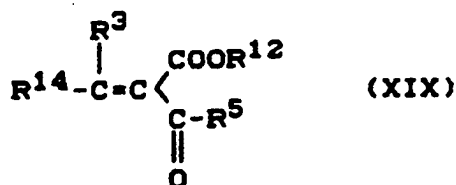
Die Alkylierungsmittel der Formel (XI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) als Ausgangsstoffe benötigten N-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester sind durch die Formel (XII) allgemein definiert. In dieser Formel (XII) stehen R¹, R², R³ und R⁵ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R¹² steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die N-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester der Formel (XII) sind noch nicht bekannt.

Man erhält sie, wenn man Acrylester-Derivate der Formel (XIX),

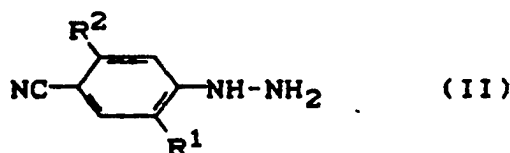


in welcher

R^3 , R^5 und R^{12} die oben angegebene Bedeutung haben und

R^{14} für einen Alkoxyrest oder für einen Dialkylaminorest mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen, insbesondere mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in

den einzelnen Alkylteilen steht, mit 4-Cyanophenylhydrazinen der Formel (II),



in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol oder Ethylenglykolmonoethylether und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 20 °C und 150 °C umgesetzt.

Acrylester-Derivate der Formel (XIX) sind bekannt oder erhältlich in-Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. EP 257 882; JP 62/148 482; PCT Int. Appl. WO 86/1202; EP 188 094; US 4 555 517; EP 104 432; J. org. Chem. 49, 140-152 [1984]; Austral. J. Chem. 34, 2401-2421 [1981]; BE 888 389; US 4 277 418; Farmaco. Ed. Sci. 34, 898-906 [1979]; J. chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1979; 464-471; J. chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1978, 1041-1046).

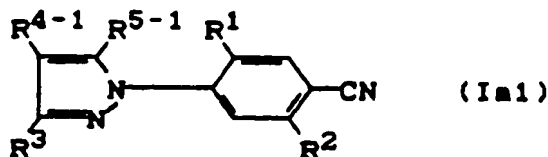
Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder diethylether, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriämid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol oder Säuren, wie Essigsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen insbesondere anorganische Mineralsäuren wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure infrage. Es ist auch möglich, die als Ausgangsstoffe infrage kommenden 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II) in Form von entsprechenden Säureadditionssalzen, wie beispielsweise Hydrochloriden einzusetzen.

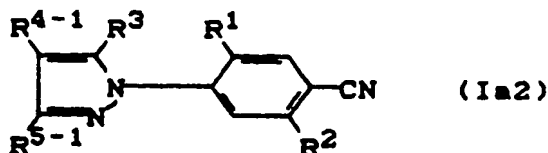
Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und 180 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol an 4-Cyanophenylhydrazin der Formel (II) bzw. an einem entsprechenden Säureadditionssalz im allgemeinen 0.5 bis 10.0 Mol an 1,3-Diketon der Formel (III) oder an einem entsprechenden Derivat und gegebenenfalls 0.01 bis 1.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ia) erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Bei Verwendung von 1,3-Diketonen der Formel (III), bei welchen der Substituent R^{5-1} verschieden von dem Substituenten R^3 ist, erhält man in der Regel Isomerengemische aus Verbindungen der Formel (Ia1),



und Verbindungen der Formel (Ia2),



wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^{4-1} und R^{5-1} jeweils die oben angegebene Bedeutung haben.

Aus diesen Isomerengemischen lassen sich mit üblichen Trennverfahren (Destillation, Kristallisation, Chromatographie) die gewünschten Reaktionsprodukte der Formel (Ia) isolieren.

Als Halogenierungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen übliche Halogenierungsmittel infrage. Mit besonderem Vorzug verwendet man Sulfurylchlorid, elementares Chlor oder elementares Brom als Halogenierungsmittel.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, O-Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 35 °C und 70 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol an N-Aryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (Ij) im allgemeinen 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Halogenierungsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Als Halogenierungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen ebenfalls übliche Halogenierungsmittel infrage. Mit besonderem Vorzug verwendet man anorganische Säurehalogenide wie beispielsweise Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Phosgen, Phosphortribromid oder Diphosgen ($\text{Cl}_3\text{C-O-CO-Cl}$).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, O-Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff oder basische Verdünnungsmittel wie beispielsweise Pyridin. Es ist auch möglich, einen entsprechenden Überschuß an Halogenierungsmittel gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen insbesondere übliche Hilfsnukleophile wie beispielsweise Triphenylphosphin, Dimethylanilin oder Dimethylformamid infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 200 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30 °C und 150 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an N-Arylpyrazolinon der Formel (IV) im allgemeinen 1.0 bis 10.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 5.0 Mol an Halogenierungsmittel und gegebenenfalls 0.01 bis 1.0 Mol, vorzugsweise 0.05 bis 0.1 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische,

gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 180 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 °C und 150 °C.

- 10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man pro Mol an 4-Cyanophenylhydrazin der Formel (II) im allgemeinen 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Iminocarbonester der Formel (V) ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

- 15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, cyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder -dimethylether, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril oder Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Verwendet man Alkylierungsmittel der Formel (VI) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

- 25 Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und +100 °C.

- 35 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man pro Mol an N-Aryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (Id) im allgemeinen 1.0 bis 15.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 5.0 Mol an Alkylierungsmittel der Formel (VI) und gegebenenfalls 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

- 40 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (f) und (g) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, O-Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

- Die erfindungsgemäßen Verfahren (f) und (g) werden vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten 45 Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen Basen in Frage. Mit besonderem Vorzug verwendet man tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (f) und (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C 50 und 180 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) setzt man pro Mol an Amidrazon der Formel (VII) im allgemeinen 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 1.5 Mol an Phosgen und gegebenenfalls 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 3.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

- Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein 55 üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) setzt man pro Mol an Phenylhydrazid der Formel (VIII) im allgemeinen 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 1.5 Mol an Phosgen und gegebenenfalls 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 3.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- α) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid. Es ist auch möglich die als Reaktionspartner infrage kommenden Alkohole oder Thiole der Formel (IX) in einem entsprechenden Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (h- α) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate oder -carbonate wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumethylat, Natriumethylat, Kalium-t-butylat oder Kaliumcarbonat oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- α) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- α) setzt man pro Mol an N-Aryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (Ik) im allgemeinen 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 1.5 Mol an Alkohol oder Thiol der Formel (IX) und 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- β) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder -dimethylether, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Säuren, wie Essigsäure, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Verwendet man als Reaktionspartner Alkylierungsmittel der Formeln (VI), (VII) oder (XI) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- β) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- β) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und +100 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- β) setzt man pro Mol an (Thio)Phenolderivat der Formel (X) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise jeweils 1,0 bis 15,0 Mol, an Alkylierungs- bzw. Acylierungsmittel der Formel (XI) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Reaktionshilfsmittel, ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ih) erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) kommen anorganische oder organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man polare Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) kommen alle üblicherweise für derartige Esterverseifungen und Decarboxylierungen verwendbaren Katalysatoren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumalkoholat oder Natrium-

carbonat oder Säuren, wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20 °C und 250 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 °C und 150 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) setzt man pro Mol an 1-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester der Formel (XII) im allgemeinen 1.0 bis 15.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.5 Mol an saurem oder basischem Reaktionshilfsmittel ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden.

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer ist es auch möglich, die intermediär auftretenden 1-Arylpyrazolyl-4-carbonsäuren zu isolieren und in einem getrennten Reaktionsschritt zu decarboxylieren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliant, Desiccant, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen:

Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen:

Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen:

Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen:

Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in mono- und dikotylen Kulturen, wie beispielsweise Soja oder Weizen einsetzen. Auch die Zwischenprodukte der Formel (X) besitzen gute herbizide Wirksamkeit.

Darüberhinaus greifen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünsch-

ter Weise beeinflussen.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle ist aber auch in anderen Kulturen wie z.B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen herabzusetzen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Herbizide als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (Amethydione) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N-dimethyl-harnstoff (Metabenzthiazuron) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metamitron) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metribuzin) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, infrage. Auch Mischungen mit

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D);

2,4-Dichlorphenoxypropionsäure (2,4-DP);

4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB);

(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure (MCPA);

(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (MCPA);

[(4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyl)-oxy]-essigsäure bzw. deren 1-Methylheptylester (FLUROXYPYR);

2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäure deren Methyl- oder deren Ethylester (DICLOFOP-[METHYL]);

2-{4-[(6-Chlor-2-benzoxazolyl)-oxy]-phenoxy}-propionsäure, deren Methyl- oder deren Ethylester

(FENOXAPROP);

Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat (BIFENOX);

Chloressigsäure-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilid (ALACHLOR);

2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-[(1H)-pyrazol-1-yl-methyl]-acetamid (METAZACHLOR);

5 2-Ethyl-6-methyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloracetanilid (METOLACHLOR);

N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN);

2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin (TRIFLURALIN);

N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-harnstoff (CHLORTOLURON);

N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff (ISOPROTURON);

10 2-[4,5-Dihydro-4-methyl-4-isopropyl-5-oxo-(1H)-imidazol-2-yl]-5-ethyl-pyridin-3-carbonsäure (IMAZETHAPYR);

Methyl-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-4(5)-methylbenzoat (IMAZAMETHABENZ);

2-[5-Methyl-5-(1-methylethyl)-4-oxo-2-imidazolin-2-yl]-3-chinolin-carbonsäure (IMAZAQUIN);

15 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (BROMOXYNIL);

3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL);

N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid (MEFENACET);

Ethyl-2-[[[(4-chlor-6-methoxy-2-pyrimidinyl)-aminocarbonyl]-aminosulfonyl]-benzoat (CHLORIMURON);

2-Chlor-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-benzolsulfonamid

20 (CHLORSULFURON);

2-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-benzoesäure oder deren Methyl-ester (METSULFURON);

3-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-carbonsäuremethylester (THIAMETHURON);

25 N,N-Diisopropyl-S-(2,3,3-trichlorallyl)-thiolcarbamat (TRIALATE);

4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin (TERBUTRYNE);

3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (BENTAZON);

4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN);

2-[(2-Chlorphenyl)-methyl]-4,4-dimethylisoxazolidin-3-on [DIMETHAZONE];

30 exo-1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-(2-methylphenyl-methoxy)-7-oxabicyclo-(2,2,1)-heptan (CINMETHYLIN) und

0-(6-Chlor-3-phenyl-pyridazin-4-yl)-S-octyl-thiocarbonat (PYRIDATE) sind möglich. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann bei der Anwendung als Herbizide in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Wachstumsregulatoren in den Formulierungen ebenfalls in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffe können dabei als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw.. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

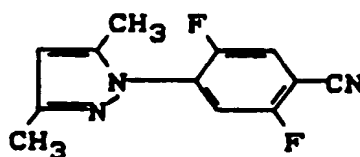
Die Aufwandmengen können bei der Anwendung als Wachstumsregulatoren ebenfalls in einem große-

ren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01 bis 50 kg, bevorzugt 0,05 bis 10 kg an Wirkstoff.

Für die Anwendungszeit gilt, daß die Anwendung der Wachstumsregulatoren in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

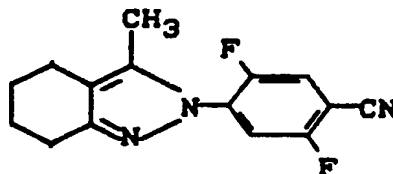


(Verfahren a)

21,1 g (0,125 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin und 12,5 g (0,125 Mol) 2,4-Pentandion werden in 250 ml Ethanol 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend für 15 Stunden auf 70 °C erhitzt und dann im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit Petrolether verrührt und abgesaugt.

Man erhält 28 g (96 % der Theorie) an 4-(3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 122 °C.

Beispiel 2

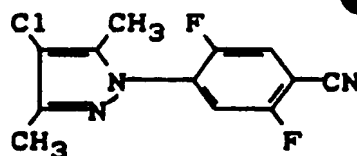


(Verfahren a)

Zu 6,76 g (0,04 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin in 40 ml Eisessig gibt man 5,2 ml (0,04 Mol) 2-Acetylcyclohexanon (vgl. z.B. J. org. Chem. 34, 1425-1429 [1969]), rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, rührt dann die Reaktionsmischung in 250 ml Eiswasser, extrahiert mit Dichlormethan, trocknet über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/n-Hexan um.

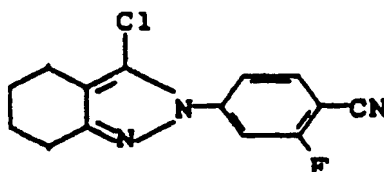
Man erhält 3,21 g (23,5 % der Theorie) an 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylen-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 120 °C.

Beispiel 3

**(Verfahren b)**

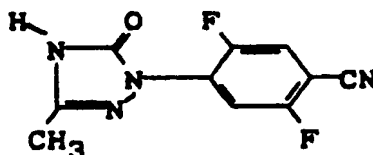
Zu 2,3 g (0,01 Mol) 4-(3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl)-2,5-Difluorbenzonitril in 50 ml Dichlormethan gibt man 1,68 g (= 1 ml; 0,012 Mol) Sulfurylchlorid, rührt 15 Stunden bei 35 °C, läßt auf Raumtemperatur kommen, trocknet über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und reinigt den Rückstand durch Verrühren mit Petrolether.

Man erhält 2,0 g (75 % der Theorie) an 4-(3,5-Dimethyl-4-chlor-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 153 °C.

Beispiel 4**(Verfahren c)**

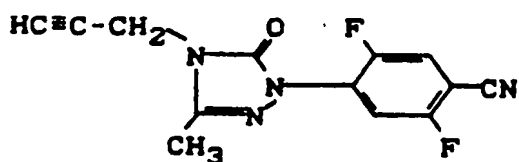
Zu 15 g (0,068 Mol) 1-(4-Cyano-3-fluorphenyl)-3,4-tetramethylen-(1H,4H)-pyrazolin-5-on in 28,8 ml (0,2 Mol) Phosphoroxychlorid gibt man 1,78 g (0,0068 Mol) Triphenylphosphin und erhitzt für 15 Stunden auf Rückflußtemperatur. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung in 300 ml Eiswasser gegeben, 1 Stunde gerührt, ausgefallenes Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält 15,2 g (81 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-3-fluorphenyl)-5-chlor-3,4-tetramethylenpyrazol vom Schmelzpunkt 84-86 °C.

Beispiel 5**(Verfahren d)**

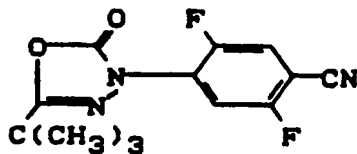
8,45 g (0,05 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenyl-hydrazin und 12,08 g (0,078 Mol) N-Ethoxycarbonyl-ethanimidsäureethylester (vgl. z.B. Chem. Ber. 119, 2444-2457 [1986]) werden in 50 ml Xylol 8 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt, danach abgekühlt auf Raumtemperatur, abgesaugt und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert.

Man erhält 5,91 g (50 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-3-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 174 °C.

Beispiel 6**(Verfahren e)**

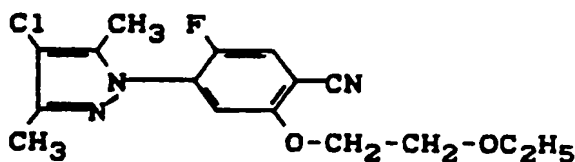
2,36 g (0,01 Mol) 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-2-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazolin-5-on und 1,52 g (0,011 Mol) Kaliumcarbonat in 20 ml Acetonitril werden 2 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt, anschließend auf 25 °C abgekühlt, mit einer 80 prozentigen Lösung von 1,31 g (0,011 Mol) Propargylbromid in Toluol versetzt und weitere 4 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeeengt und umkristallisiert aus Dichlormethan/Petrolether.

Man erhält 2,16 g (79 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-2,5-Difluorphenyl-3-methyl-4-propargyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 127 °C.

Beispiel 7**(Verfahren g)**

In eine Lösung von 20,24 g (0,08 Mol) 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-2-pivaloylhydrazin in 200 ml Toluol werden 11,9 g (0,12 Mol) Phosgen eingeleitet, danach tropfenweise unter Rühren 24,24 g (0,24 Mol) Triethylamin in 20 ml Toluol zugegeben und eine Stunde auf 100 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung entfernt man überschüssiges Phosgen, filtriert ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid ab, engt im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/Petrolether um.

Man erhält 14,33 g (64 % der Theorie) an 3-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-5-t-butyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on vom Schmelzpunkt 137 °C.

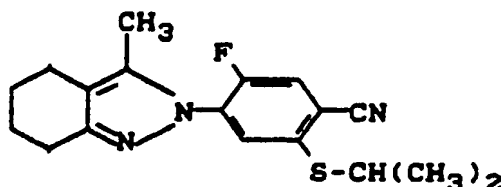
Beispiel 8**(Verfahren h-α)**

Zu 2,7 (0,01 Mol) 4-(3,5-Dimethyl-4-chlor-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril in 50 ml Ethylenglykolmono-

methylether gibt man bei 0 °C 0,8 g (0,025 Mol) 80prozentiges Natriumhydrid (in Paraffinöl), rührt 4 Stunden bei 0 °C und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung gibt man unter Kühlung langsam 200 ml Wasser zu, rührt eine Stunde bei Raumtemperatur, filtriert ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet.

Man erhält 3,2 g (95 % der Theorie) 4-(3,5-Dimethyl-4-chlor-1-pyrazolyl)-2-(2-ethoxyethoxy)-5-fluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 86 °C.

Beispiel 9

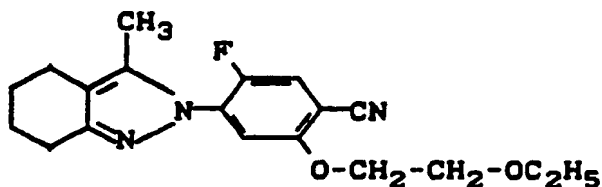


(Verfahren h-α)

Zu 3 g (0,011 Mol) 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylen-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril in 30 ml absolutem Acetonitril gibt man nacheinander 1,02 ml (0,011 Mol) Isopropylmercaptan und 0,84 g (0,015 Mol) gepulvertes Kaliumhydroxid. Anschließend wird die Mischung so lange bei 40 °C gerührt, bis im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist, danach mit Dichlormethan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet, der Rückstand an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 3:1) chromatographiert und aus n-Hexan umkristallisiert.

Man erhält 1,7 g (47 % der Theorie) an 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylen-1-pyrazolyl)-5-fluor-2-isopropylthiobenzonitril vom Schmelzpunkt 105 °C.

Beispiel 10

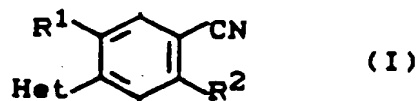


(Verfahren h-α)

Zu 0,51 g (0,017 Mol) Natriumhydrid in 30 ml N-Methylpyrrolidon gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren 1,7 ml (0,017 Mol) 2-Ethoxyethanol, rührt weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur, gibt dann 4,1 g (0,015 Mol) 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylen-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril zu und rührt anschließend so lange bei 80 °C, bis im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung in 200 ml Eiswasser eingerührt, mit Toluol extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingedunstet, an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 2:1) und aus Diethylether/n-Hexan umkristallisiert.

Man erhält 3,51 g (68 % der Theorie) an 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylen-1-pyrazolyl)-2-(2-ethoxyethoxy)-5-fluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 84 °C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I):



5

Tabelle 1

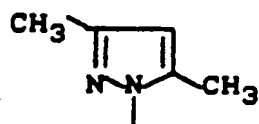
10

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /° C
-------------	----------------	----------------	-----	-------------------

15

11

F

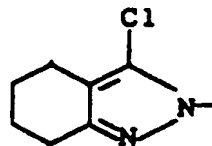
-O-CH₂-CH₂-OC₂H₅

103

20

12

H

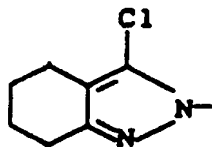
-S-CH₂-COOC₂H₅

112-114

25

13

H

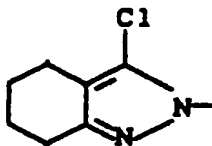
-O-CH₂-CH₂-OCH₃

69-72

30

14

H

-O-CH₂-CH₂-OC₂H₅

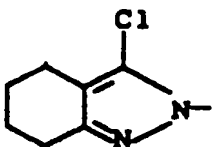
62-64

35

40

15

H

$$-O-CH \begin{cases} CH_2F \\ CH_2F \end{cases}$$


45

50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

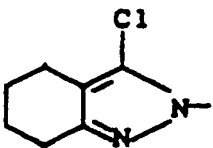
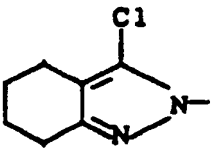
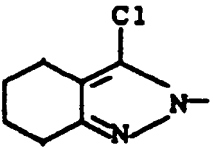
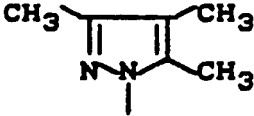




Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /°C
16	F	F		112-113
17	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		106-108
18	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅		107-109
19	F	F		146-149
20	F	OCH ₃		179-181
21	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		136-137
22	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃		127-128
23	F	-O-CH< CH ₂ F CH ₂ F		94-96

Tabelle 1 - Fortsetzung

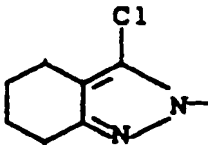
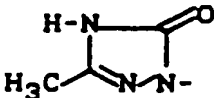
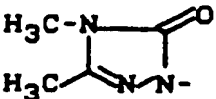



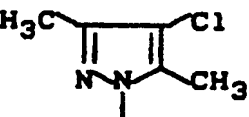
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /°C
24	H	-O-CH ₂ -CH=CH ₂		123-125
25	H	F		246-250
26	H	F		181-186
27	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃		94
28	F	-O-CH ₂ -C≡CH		136
29	F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂		118
30	F	-O-CH(CH ₃) ₂		88

Tabelle 1 - Fortsetzung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

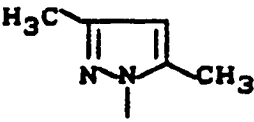
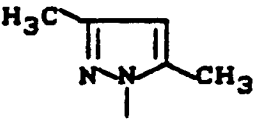
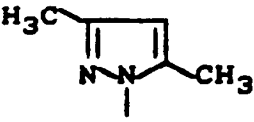
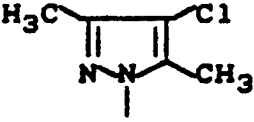
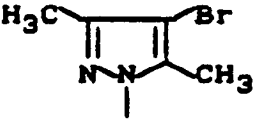
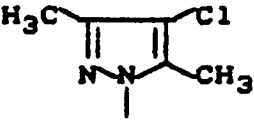
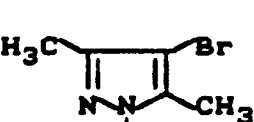
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /° C
31	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		110
32	F	-O-CH(CH ₂ F) ₂		110
33	F	-O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅		86
34	F	-O-CH(CH ₂ F) ₂		116
35	F	-O-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅		97
36	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		94
37	F	-O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃		104

Tabelle 1 - Fortsetzung

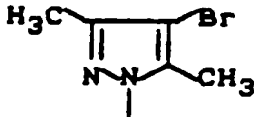

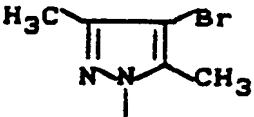
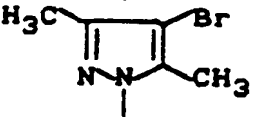
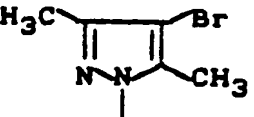
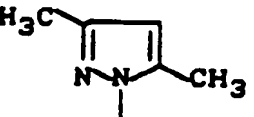
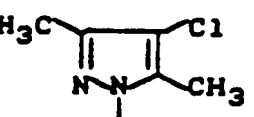


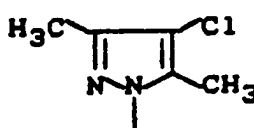
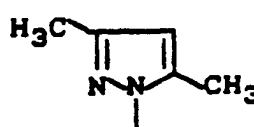
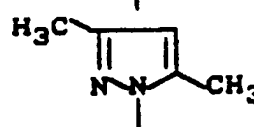
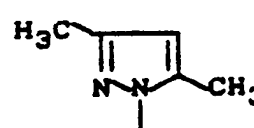
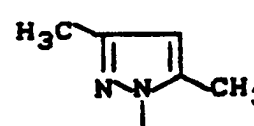
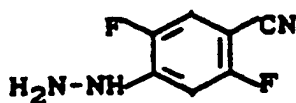
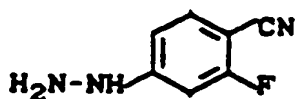
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt / °C
38	F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂		126
39	F	-O-CH(CH ₂ F) ₂		122
40	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		107
41	F	-O-CH ₂ -C≡CH		104
42	F	-O-CH(CH ₃) ₂		108
43	F	-S-CH ₂ -COOCH ₃		103
44	F	-S-CH ₂ -COOCH ₃		108

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt / °C
45	F	-S-CH ₂ -COOCH(CH ₃) ₂		135
46	F	-S-CH ₂ -COO- 		120
47	F	-O-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		112
48	F	-O-CH ₂ -C≡CH		141
49	F	-O-CH ₂ CH=CH ₂		120
50	F	-O-C ₃ H ₇ -iso		99

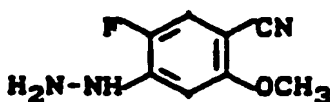
Herstellung der AusgangsverbindungenBeispiel II-1

Zu 30 g (0,19 Mol) 2,4,5-Trifluorbenzonitril (vgl. z.B. EP-A 191 181) in 120 ml Ethanol gibt man 11 g (0,22 Mol) Hydrazinhydrat, erhitzt für 2 Stunden auf Rückflußtemperatur, kühlt ab auf Raumtemperatur, engt im Vakuum ein, verrührt den Rückstand mit 50 ml Wasser, saugt ausgefallenes Produkt ab und trocknet. Man erhält 24 g (75 % der Theorie) an 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 158 °C.

Beispiel II-2

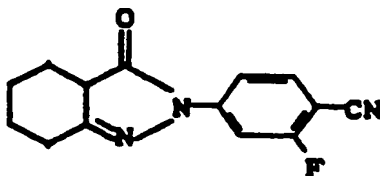
10 Zu 90 g (0,65 Mol) 2,4-Difluorbenzonitril (vgl. z.B. EP-A 122 693) in 300 ml Methanol gibt man tropfenweise unter Rühren 45 g (0,9 Mol) Hydrazinhydrat, erhitzt für 3 Stunden auf Rückflußtemperatur, engt dann im Vakuum ein, verrührt den Rückstand mit 300 ml Wasser, saugt ab und trocknet.

Man erhält 73 g (74 % der Theorie) an 4-Cyano-3-fluorphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 136 °C.

Beispiel II-3

25 Zu 13 g (0,076 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin in 100 ml Methanol gibt man 5 g (0,125 Mol) gepulvertes Natriumhydroxid, erhitzt dann für 6 Stunden auf Rückflußtemperatur, engt anschließend im Vakuum ein, gibt den Rückstand in 50 ml Wasser, neutralisiert durch tropfenweise Zugabe von Essigsäure, saugt ausgefallenen Feststoff ab und kristallisiert aus Toluol um.

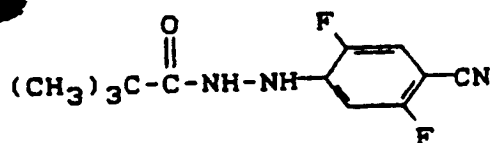
Man erhält 9 g (65 % der Theorie) an 4-Cyano-2-fluor-5-methoxyphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 155-156 °C.

Beispiel IV-1

40 Zu 11 g (0,08 Mol) 4-Cyano-3-fluorphenylhydrazin in 80 ml Ethanol gibt man 11,3 ml (0,096 Mol) 2-Ethoxycarbonylcyclohexanon (vgl. z.B. J. chem. Soc. D 1970, 326-327), erhitzt für 8 Stunden auf Rückflußtemperatur, kühlt dann auf 60 °C, gibt 0,5 ml Schwefelsäure zu, rührt 15 Stunden bei 60 °C, gibt dann 500 ml Wasser zu, saugt ausgefallenes Produkt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet.

Man erhält 17,7 g (99 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-3-fluorphenyl)-3,4-tetramethylen-(1H,4H)-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 218-220 °C.

Beispiel VIII-1

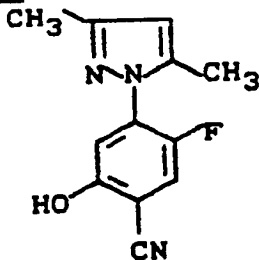


5

Zu 16,9 g (0,1 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin und 12,4 g (0,105 Mol) Triethylamin in 50 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise 12,05 g (0,1 Mol) Pivaloylchlorid, rührt nach beendeter Zugabe 10 Stunden bei 20 °C, engt dann im Vakuum ein, verteilt den Rückstand zwischen Dichlormethan und Wasser, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

Man erhält 24,85 g (98 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-2-pivaloylhydrazin vom Schmelzpunkt 167 °C.

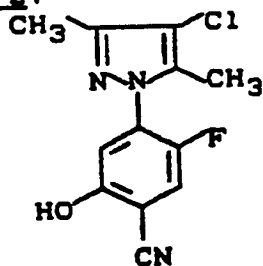
15

Beispiel X-1:

20

Schmelzpunkt: 116° C

25

Beispiel X-2:

30

Schmelzpunkt: > 260° C

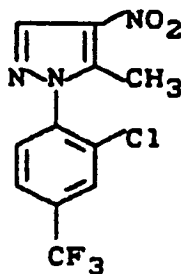
35

40

Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:

45



50

(A)

55

1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-4-nitropyrazol
(bekannt aus EP-A 200 872/Beispiel 19)

Beispiel A

Pre-emergence-Test

5

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

15

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen

20

10, 14, 16, 17, 18 und 23.

Beispiel B

25

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

30

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

35

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

40

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 9, 10, 12, 14, 16, 17, 18, 23 und 44.

45

Beispiel CEntlaubung und Austrocknung der Blätter bei Baumwolle

50

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

55

Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des 5. Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnass mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 1 Woche werden der Blattfall und das Austrocknen der Blätter im Vergleich zu den Kontrollpflanzen bonitiert. Es bedeuten:

0 kein Austrocknen der Blätter, kein Blattfall

+ leichtes Austrocknen der Blätter, geringer Blattfall

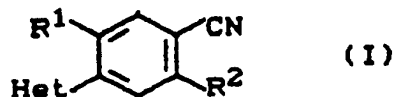
+ + starkes Austrocknen der Blätter, starker Blattfall

+ + + sehr starkes Austrocknen der Blätter, sehr starker Blattfall

- 5 Eine deutliche Überlegenheit im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle zeigen in diesem Test beispielsweise die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 13 und 16.

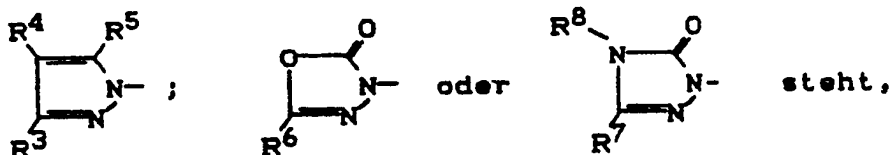
Ansprüche

- 10 1. N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

20 Het für einen Heterocyclen der Formel



R1 für Wasserstoff oder Halogen steht und

30 R2 für Halogen oder für einen Rest -X-R3 steht,

wobei

R3 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

R4 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder

R3 und R4 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

35 R5 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R6 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

R7 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

40 R8 für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl steht oder

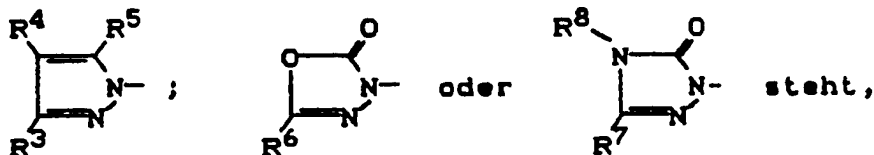
R7 und R8 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

R3 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

2. N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

45 Het für eine Heterocyclen der Formel



R1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht und

55 R2 für Fluor, Chlor oder Brom oder für einen Rest -X-R3 steht,

wobei

R3 für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder

verschiedenen Halogenatomen steht und

R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder

5 R³ und R⁴ gemeinsam für einen zweifachverknüpften Alkandylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht,

10 R⁶ für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

20 R⁷ für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

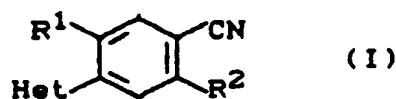
R⁸ für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Halogenalkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder

R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen

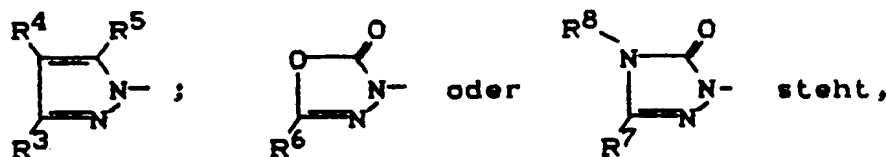
35 R⁹ für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkynyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, (Bis-Alkoxy)alkyl, (Bis-Alkylthio)alkyl, Alkylcarbonylalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl oder Alkoxyalkoxyalkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und 40 gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxyalkoxyalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁹ außerdem für jeweils gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Oxetanylalkyl, Tetrahydrofuranylalkyl, Tetrahydrofuranylalkyloxyalkoxyalkyl oder Tetrahydropyranylalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen steht oder R⁹ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiertes Arylalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten infrage 50 kommen: Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Alkoxyalkoxyalkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

55 3. Verfahren zur Herstellung von N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I)

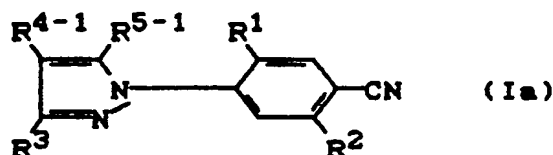


in welcher
Het für einen Heterocyclus der Formel

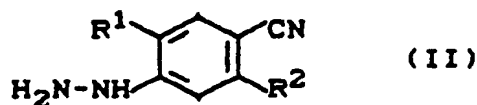


R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und
R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,
wobei

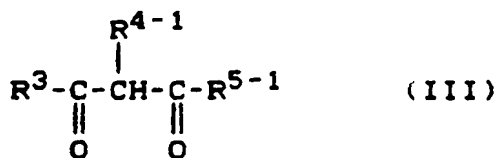
R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder
R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,
R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,
R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder
für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
R⁷ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder
für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und
R⁸ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl steht oder
R⁷ und R⁸ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht und
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
dadurch gekennzeichnet, daß man
(a) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ia),



in welcher
R⁴⁻¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder gemeinsam mit R³ für einen zweifach verknüpften
Alkandiylrest steht,
R⁵⁻¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, erhält,
wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



in welcher
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
mit 1,3-Diketonen der Formel (III),

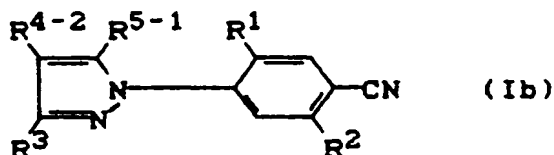


in welcher

R^3 , R^4-1 und R^5-1 die oben angegebene Bedeutung haben,

oder mit Derivaten dieser Diketone, wie beispielsweise Enolethern, Enolestern, Ketalen, Enolether-Ketalen, Enaminen oder β -Halogenvinylketonen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt; oder daß man

(b) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ib),

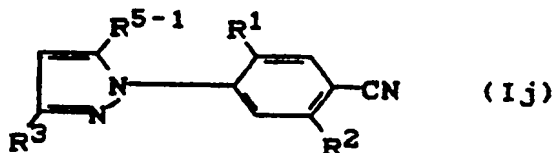


in welcher

R^4-2 für Halogen steht,

R^5-1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ij),

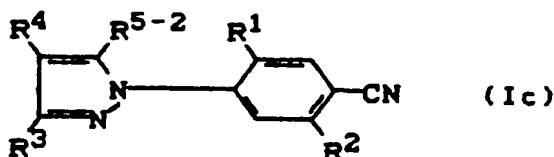


in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^5-1 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Halogenierungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt; oder das man

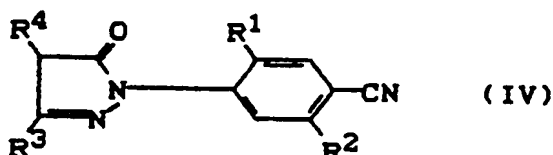
(c) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ic),



in welcher

R^5-2 für Halogen steht und

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man N-Aryl-pyrazolinone der Formel (IV),



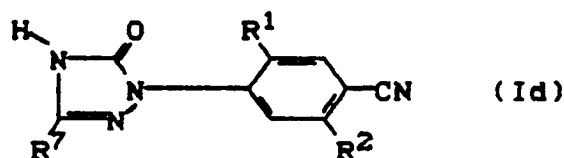
in welcher

R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt; oder daß man

5 (d) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id),

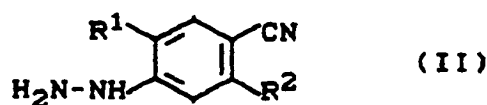
10



in welcher

15 R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),

20



25 in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, mit Iminocarbonestern der Formel (V),

30



in welcher

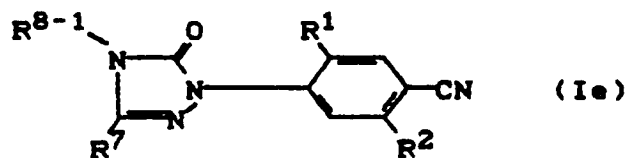
35 R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander jeweils für Alkyl stehen und

R⁷ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt; oder daß man

(e) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ie),

40



45

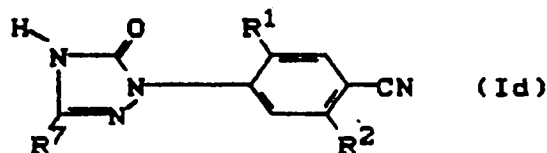
in welcher

R⁸⁻¹ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl steht und

R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,

50 erhält, wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id),

55



in welcher

R^1 , R^2 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Alkylierungsmitteln der Formel (VI),

$R^{8-1} \cdot E^1$ (VI)

5 in welcher

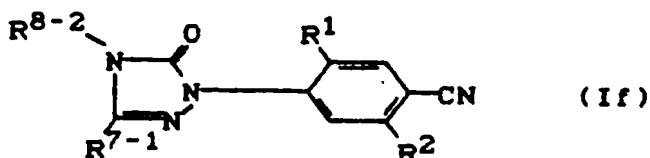
R^{8-1} die oben angegebene Bedeutung hat und

E^1 für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-

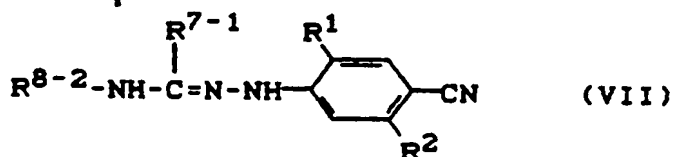
hilfsmittels umgesetzt; oder daß man

10 (f) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (If),



in welcher

20 R^{7-1} und R^{8-2} gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiyldrest stehen,
erhält, wenn man Amidrazone der Formel (VII),



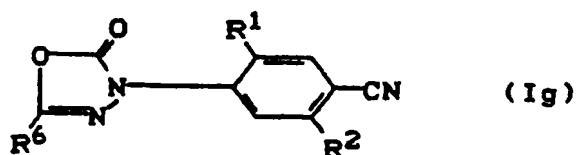
30 in welcher

R^{7-1} und R^{8-2} die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart

eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt; oder daß man

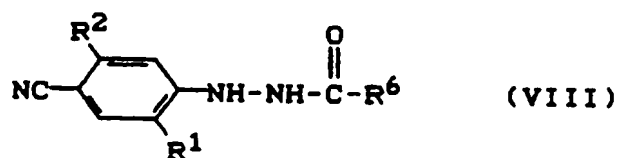
(g) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ig),



in welcher

R^1 , R^2 und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben,

45 erhält, wenn man Phenylhydrazide der Formel (VIII),



in welcher

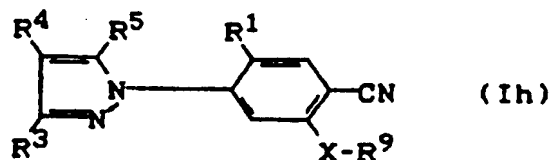
55 R^1 , R^2 und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

Reaktionshilfsmittels umgesetzt; oder daß man

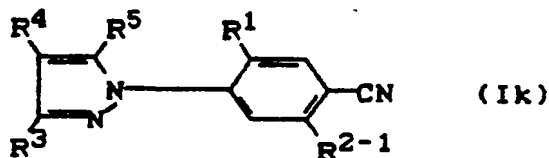
(h) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ih),

5



- 10 in welcher
 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^9 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 erhält, wenn man
 (α) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik),

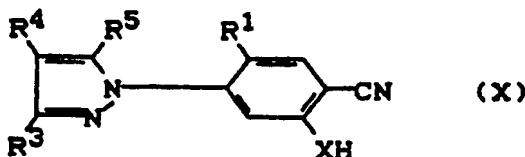
15



20

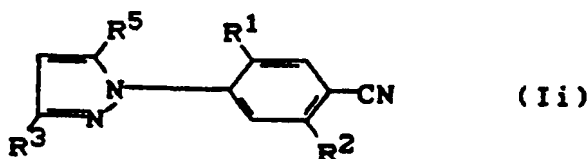
- in welcher
 R^{2-1} für Halogen steht und
 R^1 , R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Alkoholen oder Thiolen der Formel (IX),
 $R^9\text{-XH}$ (IX)
 in welcher
 R^9 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umsetzt oder daß man
 30 (β) (Thio)Phenolderivate der Formel (X),

35



- 40 in welcher
 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Alkylierungs- bzw. Acylierungsmitteln der Formel (XI),
 $R^9\text{-E}^2$ (XI)
 in welcher
 R^9 die oben angegebene Bedeutung hat und
 E^2 für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umsetzt; oder daß man
 45 (i) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ii),

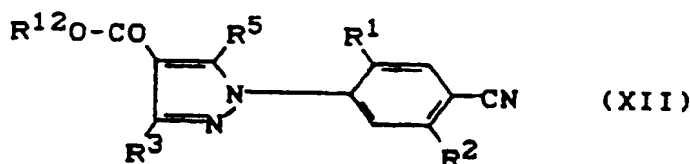
50



55

in welcher

R¹, R², R³ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man 1-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester der Formel (XII),



10 in welcher

R¹² für Alkyl steht und

R¹, R², R³ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-

15 nungsmittels verseift und anschließend thermisch decarboxyliert.

4. Herbizide und pflanzenwuchsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem N-Aryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Aryl-Stickstoffhete-

rocyclen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 auf die Unkräuter und/oder ihren Lebensraum

20 einwirken läßt.

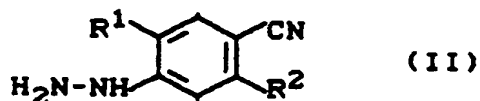
6. Verwendung von N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Bekämpfung von Unkräutern und/oder als Pflanzenwachstumsregulatoren.

7. Verfahren zur Herstellung von herbiziden und/oder pflanzenwuchsregulierenden Mitteln, dadurch

gekennzeichnet, daß man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 mit

25 Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

8. 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II)



in welcher

35 R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und

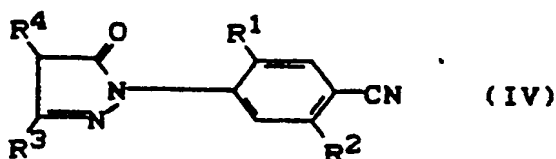
R² für Halogen oder für einen Rest -X-R³ steht,

wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht.

40 9. N-Aryl-pyrazolinone der Formel (IV),



in welcher

50 R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht,

R² für Halogen oder für einen Rest -X-R³ steht,

wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

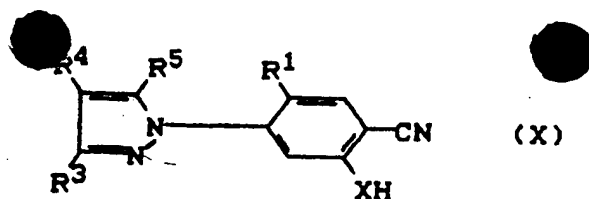
R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht,

R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

55 R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder

R³ und R⁴ gemeinsam für zweifachverknüpftes Alkandiyl stehen.

10. (Thio)Phenolderivate der Formel (X),



5

in welcher

R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und

10 R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

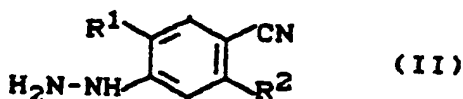
R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder

R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht.

11. Verfahren zur Herstellung von 4-Cyanophenylhydrazinen der Formel (II)

15



20

in welcher

R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und

R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,

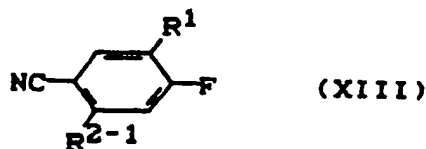
25 wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Fluorbenzonitrile der Formel (XIII),

30



35

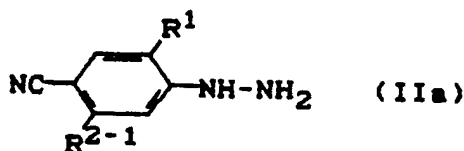
in welcher

R²⁻¹ für Halogen steht und

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

40 mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die so erhältlichen 4-Cyano-phenylhydrazine der Formel (IIa),

45



50 in welcher

R¹ und R²⁻¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in einer nachfolgenden 2. Stufe mit Alkoholen oder Thiolen der Formel (IX),

R⁹-XH (IX)

in welcher

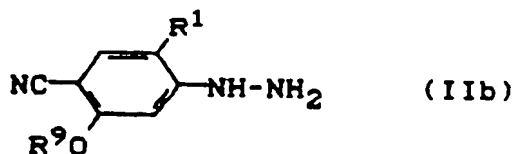
55 R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-

hilfsmittels umgesetzt oder daß man

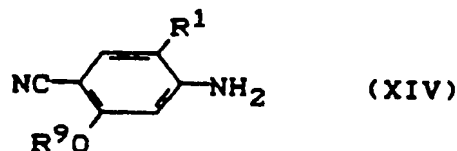
4-Cyanophenylhydrazine der Formel (IIb),



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht,
mit 4-Aminobenzonitrile der Formel (XIV),

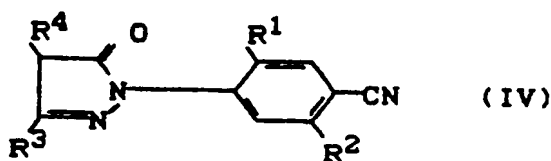


in welcher

R¹ und R⁹ die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure diazotiert und anschließend mit einem Reduktionsmittel reduziert.

12. Verfahren zur Herstellung von N-Aryl-pyrazolinonen der Formel (IV)



in welcher

R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht,

R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht, wobei

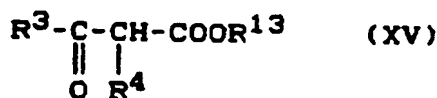
X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cycloalkyl steht,

R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder

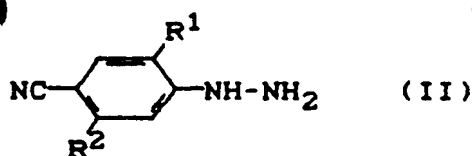
R³ und R⁴ gemeinsam für zweifachverknüpftes Alkandiyl stehen,
dadurch gekennzeichnet, daß man β-Ketoester der Formel (XV)



in welcher

R¹³ für Alkyl steht und

R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,
mit 4-Cyanophenylhydrazinen der Formel (II),

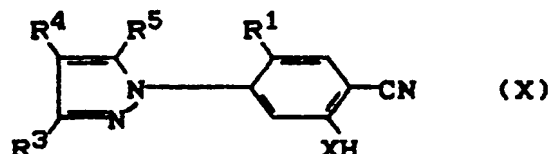


in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt.

13. Verfahren zur Herstellung von (Thio)Phenolderivaten der Formel (X)



in welcher

R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und

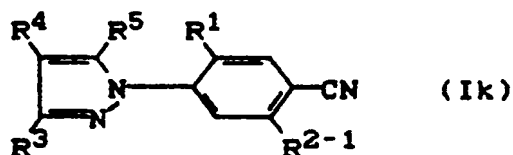
R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder

R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik)



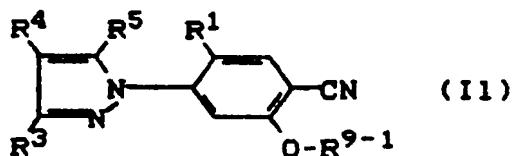
in welcher

R²⁻¹ für Halogen steht und

R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Natriumhydrogensulfid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer Stickstoff- oder Argonschutzgasatmosphäre umgesetzt oder daß man

N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (II),



in welcher

R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben und

R⁹⁻¹ für Allyl oder für Benzyl steht,

mit Reduktionsmitteln in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt.



EP 89120848.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) <input checked="" type="checkbox"/>														
A	EP - A2 - 0 138 527 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) * Ansprüche 1,8-15 *	1-13	C 07 D 231/12 C 07 D 231/54 C 07 D 231/56 C 07 D 231/16 C 07 D 271/07														
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 105, Nr. 25, 22. Dezember 1986, Columbus, Ohio, USA YANAGI MIKIO et al. "Preparation of (nitrophenyl) pyrazoles as herbicides" Seite 791, Spalte 1, Zusammenfassung-Nr. 226 556j & Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 165 373 (86 165 373) -----	1-13	C 07 D 249/12 C 07 D 471/04 C 07 D 405/12 C 07 D 407/12 C 07 C 255/66 A 01 N 43/56 A 01 N 43/653 A 01 N 41/82														
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)														
			C 07 D 231/00 C 07 D 271/00 C 07 D 249/00 C 07 D 471/00 C 07 D 405/00 C 07 D 407/00 C 07 C 255/00														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 21-12-1989	Prüfer BRUS														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	

EPA Form 1503 03 82